

专题: 纳米电介质电-热特性

面向高性能摩擦纳米发电机的电介质材料*

邓浩程^{1) #} 李祎^{1) #} 田双双²⁾ 张晓星²⁾ 肖淞^{1) †}

1) (武汉大学电气与自动化学院, 电网环境保护全国重点实验室, 武汉 430072)

2) (湖北工业大学电气与电子工程学院, 新能源及电网装备安全监测湖北省工程研究中心, 武汉 430068)

(2024年1月21日收到; 2024年3月5日收到修改稿)

摩擦纳米发电机 (triboelectric nanogenerator, TENG) 作为微纳电源或自取能传感器近年来在多领域表现出广阔的应用潜力. TENG 的输出性能提升与作为摩擦起电层的电介质材料接触起电特性密切相关. 本文首先介绍了 TENG 及其电介质摩擦起电层的相关基础理论和模型; 其次, 阐述了 TENG 电介质材料的选材、改性 (表面改性、体改性) 和结构设计策略, 其中表面改性和体改性涉及表面粗糙度控制、官能团调控、电介质材料介电参数优化, 在电介质的结构设计方面, 重点介绍了电荷传输层、捕获层、阻挡层的原理及通过多层结构来提高 TENG 介电性能的典型方法; 最后, 强调了本领域发展面临的挑战和未来发展趋势, 为面向高性能 TENG 的纳米电介质材料开发提供参考.

关键词: 摩擦纳米发电机, 电介质材料, 微纳复合材料, 电荷调控**PACS:** 07.10.Cm, 52.25.Mq, 62.23.Pq, 72.20.Jv**DOI:** 10.7498/aps.73.20240150

1 引言

随着“碳达峰、碳中和”目标的提出以及可持续发展的要求, 从自然环境中收集多元、杂散的机械能已成为富有前景的解决方案之一. 同时, 将自然环境中收集的微纳能源转化为微瓦、毫瓦级的电能, 并为分布式感知系统提供能源已经成为当前的研究热点. Wang 等^[1-4]于 2012 年发明了基于接触起电 (contact electrification, CE) 和静电感应原理的摩擦纳米发电机, 凭借其结构简单、选材多样、功能丰富等优点引起了学者的广泛关注. 尽管其输出能量密度与传统的电磁感应式发电机 (electromagnetic nanogenerator, EMG) 存在较大的差距, 但是摩擦纳米发电机 (triboelectric nanogenerator, TENG) 对于低频、分散式的能量收集与转化存在着巨大的优势. 由于物联网、数字孪生的快速发展需要各种类型的分布式传感器来

进行多元信息的提取和感知, 基于 TENG 等能量收集装置实现的自供电传感已被公认为未来的可再生能源解决方案^[5-7].

作为 TENG 工作的基础物理原理, CE 是一个高度复杂的物理和化学过程, 主要通过电介质材料界面电荷的转移来实现, 同时伴随着电荷的存储、消散等过程并最终建立动态平衡. 因此, 高效的 CE 和对摩擦电荷的高效利用是实现 TENG 性能提升的关键, 而电介质材料的选择和改性在其中扮演着重要的角色^[8-10]. 电介质材料改性的主要目的在于调节电介质的物理和化学性质, 包括表面粗糙度、官能团、相对介电常数、介电损耗、极化、绝缘强度等^[11]. 此外, 对于电介质结构的优化也有助于赋予 TENG 优异的输出性能. 因此, TENG 的发展离不开高性能纳米电介质材料的设计、制备及应用^[12].

本文系统总结了面向高性能摩擦纳米发电机的电介质材料的最新研究进展, 特别是对其物理机制、改性策略和优化方法给出了深入总结和阐释,

* 国家自然科学基金 (批准号: 52207169) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: xiaosong@whu.edu.cn

如图 1 所示^[13-18]. 具体地, 首先介绍了 TENG 及电介质材料相关的基础理论和模型, 为后续电介质的改性提供重要的理论指导. 随后, 依次介绍了面向高性能 TENG 电介质材料的表面改性(包括表面粗糙度、官能团调控)、体改性(包括相对介电常数、介电损耗、介电强度)和结构设计(包括中间层、多层结构)的典型方法, 并重点强调了改性过程中涉及的物理原理和模型. 最后, 阐述了高性能

TENG 纳米电介质材料现阶段发展所面临的挑战和未来发展的前景.

2 基础理论

2.1 TENG 的基本物理模型

TENG 的基本工作原理是接触起电和静电感应的耦合. 依据不同的电极排布方式和运动形式,

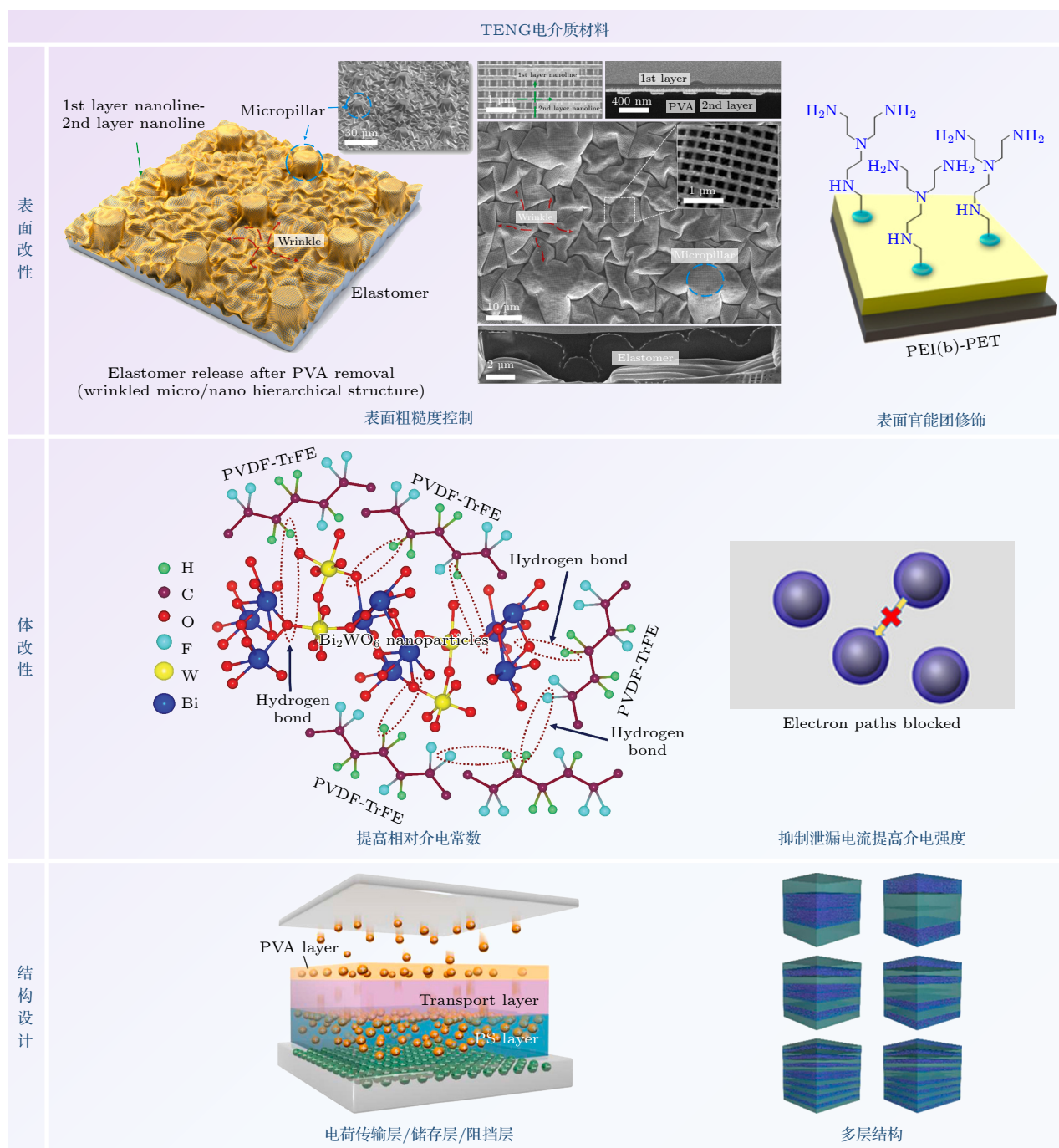


图 1 高性能摩擦纳米发电机的电介质材料改性与设计策略^[13-18]

Fig. 1. Schematic diagram of dielectric modification and design strategies for high-performance triboelectric nanogenerator^[13-18].

TENG 大致可分为 4 种工作模式: 垂直接触-分离 (contact separation, CS) 模式^[19]、水平滑动 (lateral sliding, LS) 模式^[20]、单电极 (single electrode, SE) 模式^[21]、独立层 (freestanding, FS) 模式^[22], 从而适应不同环境下微纳能源收集的需求. 由于垂直接触-分离模式的 TENG 应用最广泛、工作机制最简单、瞬时功率密度很高, 且几种模式的 TENG 具有相近的工作原理和性能提升方法, 本节主要以 CS-TENG 为例进行讨论.

CS-TENG 通常由两层背面附有金属电极的电介质材料面对面地堆叠而成. TENG 受到外部施加的垂直方向的周期性机械力后, 具有不同电子俘获能力的电介质材料 (摩擦起电层) 将周期性地接触、分离. 在此过程中, 电介质材料表面带有等量异号的摩擦电荷, 背面的金属电极由静电感应分别产生异号的感应电荷. 将两电极分别与外电路负载连接, 外电路将在摩擦电荷的静电势差下形成周期性交变的电流. 目前, 学者对 CS-TENG 的工作机制和物理模型展开了广泛的研究, 建立了基于

一阶集总参数的等效电路, 通过 CS-TENG 的电容模型建立了理论上的 $V-Q-x$ 关系, 并提出了材料品质因数 (figure-of-merit, FOM)、性能品质因数以及结构品质因数等参数作为衡量 TENG 性能的重要工具^[23,24].

$V-Q-x$ 关系作为 CS-TENG 的控制方程, 在器件的理论设计、性能优化等方面具有重要的作用. CS-TENG 的理论模型根据不同的摩擦起电材料主要分为两类, 即电介质-电介质型和导体-电介质型^[22], 如图 2(a) 所示.

假设模型中的金属电极尺寸无限大, 则电极上的电荷将均匀分布在两种金属的内表面上. 此外, 电场在电介质和分离间隙的内部只有垂直于表面方向的法向分量. 根据高斯定理, 可以推导出电介质-电介质型 CS-TENG 两电极之间的电压为

$$V = E_1 d_1 + E_2 d_2 + E_{\text{air}} x(t) = -\frac{Q}{S\epsilon_0} \left(\frac{d_1}{\epsilon_{r1}} + \frac{d_1}{\epsilon_{r2}} + x(t) \right) + \frac{\sigma x(t)}{\epsilon_0}, \quad (1)$$

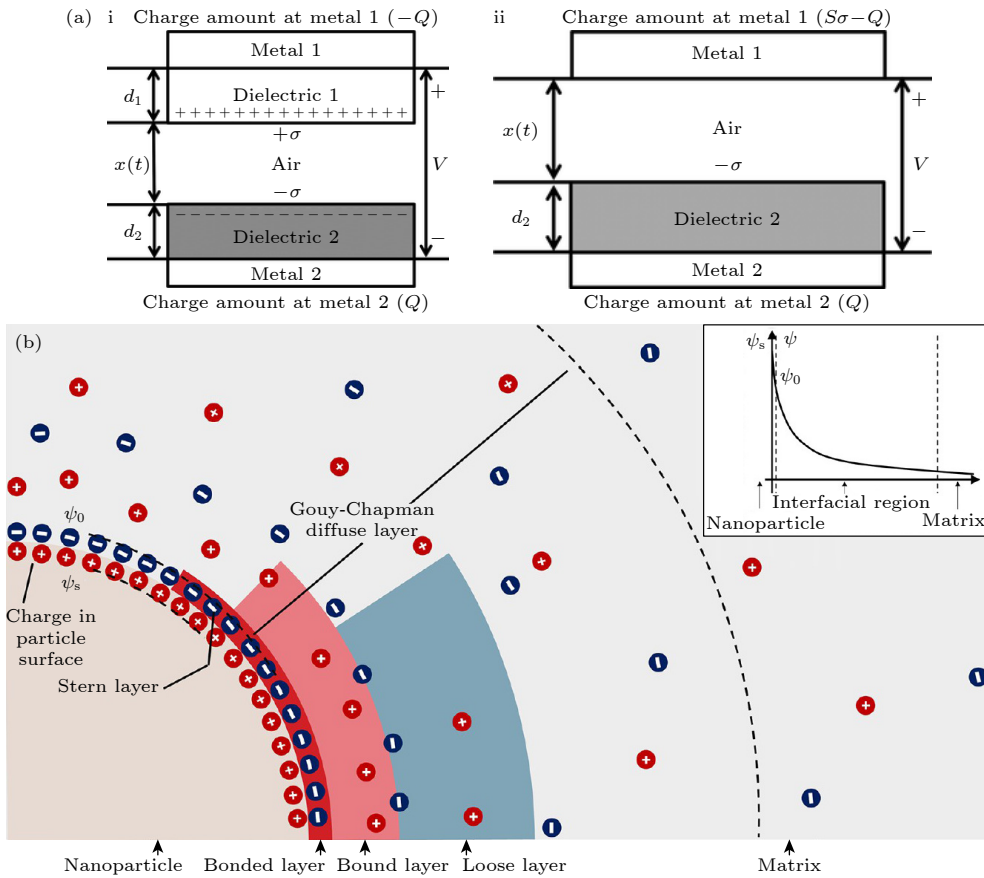


图 2 (a) CS-TENG 的理论模型^[22], 电介质-电介质型 (i) 和导体-电介质型 (ii); (b) 纳米电介质的界面模型^[25]

Fig. 2. (a) Theoretical models for CS-TENG^[22], dielectric-to-dielectric mode (i), and conductor-to-dielectric mode (ii); (b) interface model of nanodielectrics^[25].

式中, d_1 和 d_2 分别为电介质 1, 2 (摩擦起电层) 的厚度, ε_0 为真空介电常数, ε_{r1} 和 ε_{r2} 分别为电介质 1, 2 的相对介电常数, Q 由感应电压驱动的两电间的转移电荷量 (或每个电极上的瞬时电荷量), E_1 , E_2 分别为电介质 1, 2 中的电场强度, E_{air} 为电介质间隙中的空气电场强度, σ 为电介质 1, 2 内表面携带的相反的表面电荷 (摩擦电荷) 密度, S 为电介质的面积, x 为外部机械力作用下两个摩擦起电层随时间变化的分离距离.

对于导体-电介质型 CS-TENG 而言, 金属 1 既充当顶部的摩擦起电层, 又充当器件的一个电极, 因此需要将电极间的电压修正为

$$V = E_2 d_2 + E_{\text{air}} x(t) = -\frac{Q}{S\varepsilon_0} \left(\frac{d_1}{\varepsilon_{r2}} + x(t) \right) + \frac{\sigma x(t)}{\varepsilon_0}. \quad (2)$$

可以看出, 表面电荷密度 (σ) 对于 TENG 的输出起着关键性作用. 同时, σ 与应用于 TENG 的电介质材料高度相关, 即摩擦起电层的电荷密度直接决定 TENG 输出性能的大小, 这也为电介质的改性、修饰提供了理论依据.

2.2 电介质材料的基础理论

聚合物电介质一直以来被广泛用作 TENG 的摩擦起电材料, 学者们根据不同材料 CE 能力的强弱给出了摩擦序列表 (triboelectric series), 用于指导 TENG 的选材^[12]. 另外, 由纳米尺度填料均匀分散于聚合物体系中而形成的纳米电介质材料具有独特的物理和化学性质, 近年来被广泛关注并用作 TENG 的摩擦起电层^[25]. 利用一维纳米线、纳米管、纳米纤维, 以及二维纳米片等可以实现聚合物材料介电和摩擦电性能的大幅度提升^[12,26,27]. 本节主要介绍应用于 TENG 的纳米电介质材料的基础理论和模型, 讨论宏观参数、微观界面模型和基本表征方法.

2.2.1 纳米电介质的宏观参数

评估纳米电介质性能的宏观物理参数主要有极化、损耗和击穿场强.

电介质的极化主要有电子式极化、离子式极化、偶极子极化 (取向极化) 和界面极化 4 类^[28-30]. 其中, 电子极化是由电子云在外加电场作用下发生变化引起的, 离子极化是指离子晶体中的离子在外电场作用下移动导致正负电荷分离的现象, 偶极子

极化是由纳米电介质中的分子永久偶极矩重新取向引起的. 此外, 在由多层结构组成的复合纳米电介质材料中, 层间界面处空间电荷的重组会引起界面极化, 对于材料整体介电性能具有显著影响. 除了层间的界面效应外, 纳米填料与聚合物基体的界面处也广泛存在着界面极化. 本质上, 在 2.1 节中叙述的 TENG 平行板电容器模型中, 表面电荷密度 σ 与电介质的电容 C_d 存在如下关系^[22]:

$$\sigma = C_d V / S, \quad (3)$$

$$C_d = S\varepsilon_0\varepsilon_r / d. \quad (4)$$

由此可见, 电介质电容 C_d 是影响 TENG 中表面电荷密度 σ 的关键因素, 而提高 TENG 的电介质电容及摩擦电输出的一种可靠方法是提高电介质的相对介电常数 ε_r . 增强电介质材料在 TENG 电场下的极化效应是应用于 TENG 的纳米电介质的研究重点.

介电损耗指的是纳米电介质在摩擦电荷产生的或外加交变电场的作用下, 材料内部由于漏导电流和弛豫极化产生热能所造成的能量损耗, 或由于共振效应引起的能量吸收. 根据产生原因的不同, 对 TENG 性能产生主要影响的介电损耗主要来源于弛豫损耗与电导损耗. 极化弛豫是指外电场作用下, 偶极子在转向过程中受到周围原子 (分子) 的阻碍, 宏观表现为电介质材料的慢极化滞后于电场变化, 从而使极化强度与电场强度之间产生相位差. Debye 通过引入衰变函数和弛豫时间 τ , 提出了 Debye 弛豫方程, 即复介电常数与电场频率的关系式. 当电介质材料表现出 Debye 弛豫行为, 满足 Cole-Cole 半圆弧规律方程:

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \right)^2 + \varepsilon''^2 = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \right)^2, \quad (5)$$

式中, ε' , ε'' 分别为复介电常数的实部和虚部, ε_s , ε_∞ 分别为静态介电常数和高频介电常数.

在实际电介质材料中, 由于可能存在多个弛豫时间, 加之漏导的影响, 需要对 (3) 式进行部分修正, 修正后的圆弧呈梨形. 在对电介质的 Debye 弛豫行为进行实验判断时, 所绘制的 Cole-Cole 图能否满足规律是重要的依据. 此外, 电导损耗则主要来源于载流子 (电子、空穴或离子) 在电场下的定向移动或输运, 形成传导电流, 遵循欧姆定律:

$$\sigma' = qn\mu, \quad (6)$$

其中, σ' 为电导率, n 为载流子浓度. 载流子的迁移率 μ 则是反映材料导电能力的重要参数, 其取决于载流子的质量和散射弛豫时间. 电导损耗功率 W_c 和损耗角正切值 $\tan \delta$ 是衡量外电场 E 作用下电导损耗的指标, 其表达式为

$$W_c = \frac{1}{2} qn\mu E^2, \quad (7)$$

$$\tan \delta = \frac{qn\mu}{2\pi f \epsilon'}. \quad (8)$$

对于摩擦电介质而言, 高介电损耗将导致表面积累的摩擦电荷流入电介质材料内部而非流向外部电路, 影响静电感应过程, 也降低了对电介质改性后输出性能的提升幅度. 因此, 对介电损耗的抑制对提升 TENG 的输出至关重要. 另外, 也有部分学者提出利用泄漏电流耦合感应电流, 实现整体输出的提升, 这一方案在电荷泵结构、独立层式的 TENG 性能提升中获得了一定应用.

此外, 在 TENG 中, 摩擦电荷积聚在电介质材料表面产生的高界面电荷密度往往会诱发电介质的击穿, 但在电介质材料的设计中很容易被忽视^[31]. 纳米电介质的击穿是指介质内部漏导电急剧增大使电介质丧失绝缘性能的现象, 主要分为本征击穿、热击穿、局部放电击穿等, 目前电介质的击穿场强常用双参数威布尔分布进行分析^[32,33]. 此外, 有限元仿真分析也可用于纳米电介质中电树枝的生长路径模拟等, 对材料的设计及微观机理的阐释具有重要的指导意义. 根据 TENG 的电容模型可以推断, 如果可以确保在摩擦电荷产生的高电压下不发生电介质的击穿, 就有可能通过降低电介质的厚度 d 来进一步增加表面电荷密度 σ ^[34].

事实上, 纳米电介质中许多调控方法的宏观目标在于提高介电常数、降低介电损耗、提高击穿场强等方面, 这也是提高摩擦电性能的关键因素.

2.2.2 纳米电介质中的微观界面模型

在纳米电介质材料中, 聚合物相与嵌入的纳米填料紧密接触, 形成了一个过渡区域, 其组成、密度、性能等相对于两个原本的均匀相而言发生了重大变化. 这种纳米级的过渡区域称为界面, 这些界面在纳米尺度上的物理和化学性质对电介质材料的宏观参数和整体性能有重要影响^[25], 也有助于对纳米电介质调控方法的深入理解.

1994 年, Lewis^[35] 首次提出了纳米电介质界面

的 Lewis 模型, 该模型认为纳米填料与聚合物基体通过物理、化学作用相结合, 并共同构成复杂的无机-有机相界面, 这种界面在材料的结构和功能上扮演着关键角色. 一旦施加外部电场, 纳米填料的表面就会因为与聚合物基体间的费米能级或化学势存在差异而产生电荷聚集的现象. 电荷的聚集将进一步导致聚合物基体在纳米填料附近区域感应出相反的电荷, 感应电荷可能来自周围聚合物基体中存在的移动离子或由于聚合物的极化产生, 在这一过程在纳米电介质材料形成了一种介电双层结构. 这个双层结构由两部分组成: 一是直接与纳米粒子表面相邻的紧密层, 二是在紧密层的外围形成的扩散层, 如图 3 所示. 当纳米填料的浓度达到足够高的水平后 (即渗滤阈值), 介电双层发生相互重叠, 在外电场的作用下将促成导电通道的形成, 也有助于材料内部载流子的输运. 此时, 纳米电介质材料的介电性能将会出现显著变化, 这在高性能电介质材料的设计和优化中需要尤为注意.

此外, Tanaka 和 Sackmann^[36] 提出了多核模型, 该模型认为界面区域由以下几个部分组成: 键合层 (第 1 层)、束缚层 (第 2 层)、松散层 (第 3 层). 键合层厚度约为 1 nm, 作为聚合物与纳米填料的过渡层, 由范德瓦耳斯力将两者连接. 在实际应用中, 常通过硅烷等偶联剂的键合作用增强两者的结合力. 束缚层厚度为 2—9 nm, 其包含的聚合物分子链由于键合层的存在和纳米填料表面牢固束缚. 此外, 深电荷陷阱被认为主要位于该层. 松散层厚度为几十纳米, 与束缚层以一种较为松散的方式耦合到一起. 松散层的分子链构象、可动性、自由体积和结晶度等与聚合物基体不同. 目前, 该模型被广泛用于解释聚合物纳米复合电介质的特殊性质, 如介电响应等.

基于上述界面模型, 电荷陷阱参数在纳米电介质的设计和改性中成为了得到了研究者的广泛关注. 电荷陷阱是一种在能带中能量水平处于禁带的局域态, 是影响介电材料电荷输运特性的最重要因素之一. 事实上, 在聚合物电介质的生产制造的过程中, 本身便会出现包括自由体积、空隙在内的物理缺陷及残留元素等化学缺陷, 产生各种能级和密度的电荷陷阱; 当掺杂纳米填料后, 填料/基体界面的存在也会引入许多电荷陷阱. 载流子可以被电荷陷阱捕获而在电介质内部形成空间电荷, 导致内部电场分布的改变, 而入陷电荷的脱陷和迁移往往

还伴随能量的释放过程. 对 TENG 而言, 摩擦电荷的表面分布、消散特性以及输出特性在很大程度上

也会受到电荷陷阱的影响. 因此, 电荷陷阱同样应当成为评估 TENG 使用的纳米电介质的关键参数.

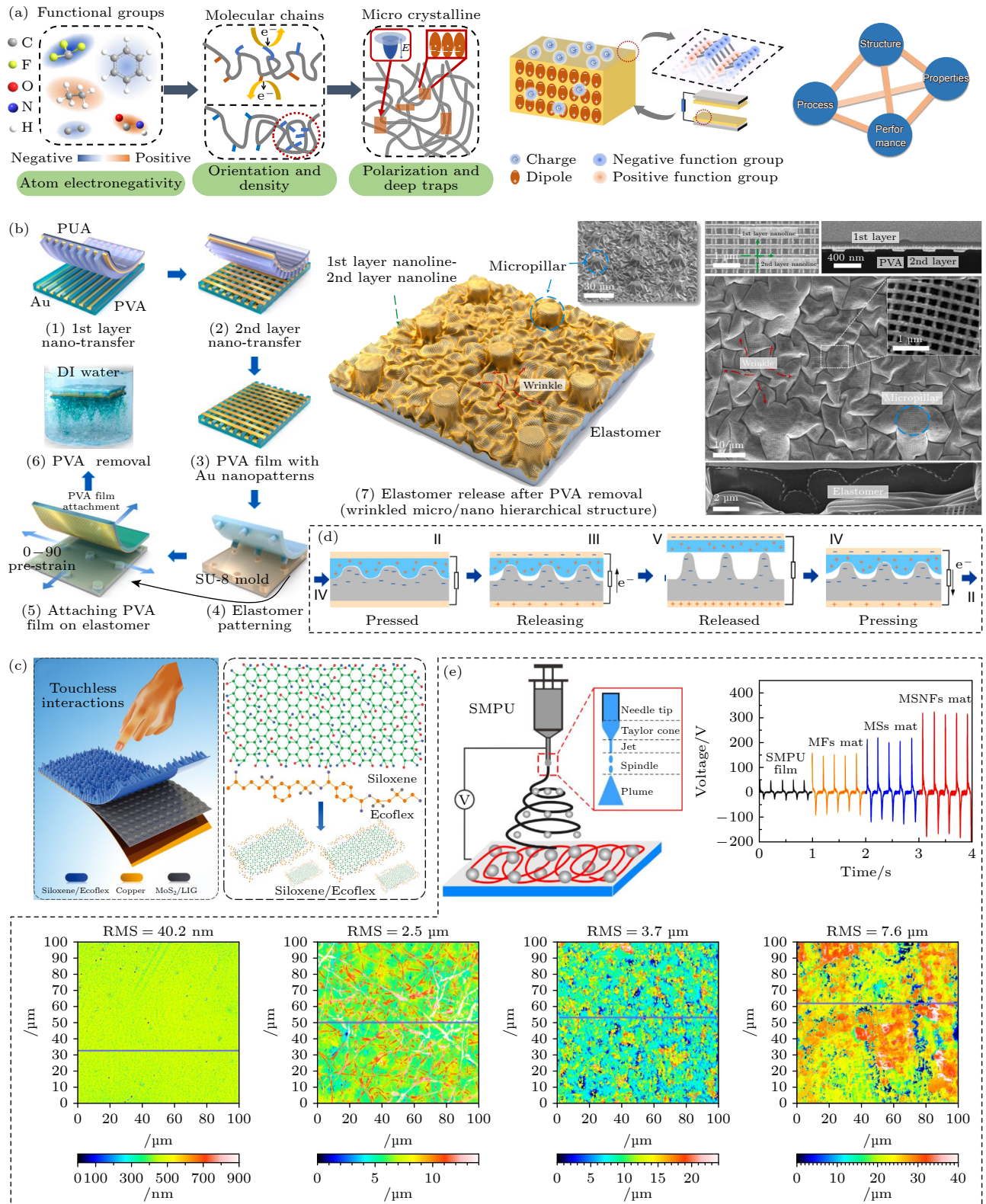


图 3 表面粗糙度控制策略 (a) 表面改性机制^[41]; (b) 表面图案化^[13]; (c) 砂纸模板法^[44]; (d) 静电纺丝 ZnO/PAN 纤维膜^[46]; (e) 静电纺丝 SMPU 纤维膜^[47]

Fig. 3. Surface roughness control strategy: (a) Surface modification mechanism^[41]; (b) surface patterning^[13]; (c) sandpaper template method^[44]; (d) electrospun ZnO/PAN fiber membrane^[46]; (e) electrospun SMPU fiber membrane^[47].

2.2.3 表征纳米电介质的基本方法

在评估纳米电介质的宏观性能方面, 通过在 10^6 — 10^{12} Hz 的宽频率范围内施加交变电场, 宽频介电谱 (broadband dielectric spectrum, BDS) 是分析聚合物分子弛豫过程和测量整体介电参数的强大工具. 在微观层面, 测量聚合物基体与纳米填料之间的相互作用时, 主要测量对象为分子间作用力和化学键参数. 傅里叶变换红外光谱 (Fourier-transform infrared spectrometer, FTIR) 和 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 常用于测量聚合物链中的官能团、表面元素的能量状态, 同时揭示纳米填料在基质中的分散程度和结合力 (如氢键). 此外, 界面层的厚度和纳米填料附近的密度与材料的自由体积和陷阱参数密切相关, 可以采用小角 X 射线散射 (small angle X-ray scattering, SAS) 来进行评估, 其原理在于利用了填料、基质和界面区域散射长度密度的差异.

目前, 还开发了许多基于原位探测界面区域的纳米级高空间分辨率表征技术, 如压电力显微镜 (piezoresponse force microscopy, PFM)、开尔文探针力显微镜 (Kelvin probe force microscopy, KPFM) 等基于原子力显微镜的扫描探针的分析方法, 在局部结构的检测上更为直接. 在测量纳米电介质的电荷输运行为时, 可采用基于外部电流的热刺激电流法 (thermally stimulated current, TSC)、基于内部电荷振动的脉冲电声法 (pulsed electroacoustic, PEA) 或基于材料表面电位的等温表面电位衰减法 (isothermal surface potential decay, ISPD) 进行分析. 此外, 分子模拟技术能够从聚合物微观结构层面计算聚合物纳米电介质的结构、能量等理化参数, 主要基于分子动力学和密度泛函理论, 是探索机理的另一项重要工具. 当聚合物中掺杂的填料尺寸小至纳米级别时, 分子模拟技术通过综合分析纳米填料的尺寸、形状、界面作用等特性, 快速、直观的得到传统实验表征无法测量的参数, 如均方位移、结合力、自由体积等微观参数都可以由仿真计算获得. 此外, 介电常数、介电损耗、弹性模量等宏观参数也能够通过仿真计算获得, 以便于在实验前进行筛选和预测.

3 电介质的表面改性

3.1 表面改性机制

表面电荷密度 σ 对于 TENG 的输出起着关键

性作用, 其数值主要受到四个因素的共同限制, 即摩擦起电的能力 σ_{CE} 、最大空气击穿电荷密度 σ_{AB} 、介电材料的最大击穿电荷密度 σ_{DB} 以及材料间的接触效率 η ^[31]:

$$\sigma_{\max, \text{output}} = (\sigma_{CE}, \sigma_{AB}, \sigma_{DB}) \cdot \eta. \quad (9)$$

从 (9) 式可知, 想要获得高表面电荷密度的输出, 首先需要使材料具有强大的摩擦起电能力. 增大摩擦电介质材料间的接触面积以增强接触效率是一种便捷的方法, 通过在电介质表面构筑微/纳米结构的图案, 并且采用模板、光刻等制造技术来实现^[37-40]. 此外, 研究人员通常在摩擦序列中选择具有较大差距的电子吸引力的电介质材料进行配对, 以获得更大的摩擦起电能力. 对于具有一定粗糙度纳米电介质而言, 其电子吸引能力受到各种参数的影响, 例如官能团、分子链取向、宏观结晶等^[12]. 如图 3(a) 所示, 在原子水平上, 元素的电负性决定了在分子主链上的官能团的电子俘获能力, 从而进一步决定了摩擦电荷的极性和密度^[41]. 在分子水平上, 分子链的取向决定了暴露在接触界面的官能团种类及密度, 因此需要尽可能提高这些官能团的电子俘获能力, 或尽可能让具有高电子俘获能力的官能团排列于接触界面以提高电子云重叠的概率. 此外, 分子链堆积或缺陷产生的深陷阱对电荷的捕获和存储起着关键性作用, 同时结晶度的差异也影响着摩擦电荷诱导的电介质极化. 因此, 在纳米电介质表面的改性能够在原子和分子的水平上显著提高其摩擦起电能力和材料间的接触-分离效率.

3.2 表面粗糙度控制

对电介质材料表面粗糙度的控制, 通常可以采用图案化加工、掩模板微结构引入、多孔结构构建等简单易处理、便于大规模制备的方法^[42]. 例如, Ahn 等^[13] 采用一种结合纳米转移、成型和屈曲效应的方法将微米图案、纳米图案和褶皱集成在单个电介质上, 且能够独立调控 3 种不同的结构, 从而制造出褶皱的微/纳米 3D 分层结构, 如图 3(b) 所示. 这些结构不仅提供了电介质的高粗糙度和大表面积, 还可以根据 3D 分层结构赋予器件所需的不同性能, 如疏水性/亲水性、可拉伸性等. 除此之外, 利用砂纸打磨聚合物薄膜构筑微/纳米沟壑, 或利用砂纸模版制备纳米电介质材料是一种更为简单经济的方法^[43]. 例如, Shrestha 等^[44] 制备了一种

基于硅氧烷/Ecoflex 纳米复合介质的 TENG, 如图 3(c) 所示. 硅氧烷被添加到 Ecoflex 聚合物基体中, 增加了聚合物的介电性能和电子俘获能力. 同时, 采用砂纸模板形成微观结构以增大表面积, 协同提高 TENG 的整体输出性能.

在表面粗糙度控制的策略中, 静电纺丝也是一种简单、经济且用途广泛的纳米电介质材料制备方法, 以获得具有高表面积、高表面粗糙度、高孔隙率的具有均匀微纳结构的聚合物纤维并作为 TENG 的摩擦起电层 [45]. 静电纺丝制备的纳米纤维通常具有随机网络和均匀直径, 同时可以通过改变聚合物溶液特性 (如分子量、黏度、挥发性等)、静电纺丝参数 (如直流电压、收集距离、纺丝时间等) 和环境条件 (湿度、温度等) 制备串珠纤维、核壳纤维和中空纤维等结构, 以获得不同的摩擦起电性能.

Sun 等 [46] 开发了一种基于氧化锌 (ZnO)/聚丙烯腈 (PAN) 混合纳米纤维膜和 PDMS 薄膜的全封闭 TENG, 无需任何额外的支撑结构即可实现

封闭器件内部的接触分离. 静电纺丝技术和 ZnO NRs 的生长为 ZnO/PAN 纤维膜提供了较高的表面粗糙度和接触面积, 与单一 PAN 纳米纤维膜相比, ZnO/PAN 的表面粗糙度从 1.59 μm 提高到 3.07 μm . 图 3(d) 展示了高粗糙度纳米电介质材料在外力作用下接触-分离的过程, 由于 ZnO/PAN 纤维膜被 3D 结构的 PMDS 挤压, 材料间的接触起电效率大大提高. Xiong 等 [47] 通过调节 SMPU 电纺溶液的黏度, 制备了 3 种具有不同形貌的热刺激恢复性能的形状记忆聚氨酯 (shape memory polyurethane, SMPU) 纳米薄膜, 即微纤维、微球和微球-纳米纤维聚合物薄膜, 如图 4(e) 所示. 微结构赋予的高粗糙度增强了接触面积和 CE 效应, 与光滑的 SMPU 膜相比, 输出电压大约从 50 V 提高到了 150—320 V, 输出电流密度从 0.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 提高到了 $\sim 2.5\text{--}4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. 此外, SMPU 纳米垫的自恢复性能使其能够通过热触发来恢复表面的微结构, 避免了重复机械脉冲导致的 TENG 输出性能的下降.

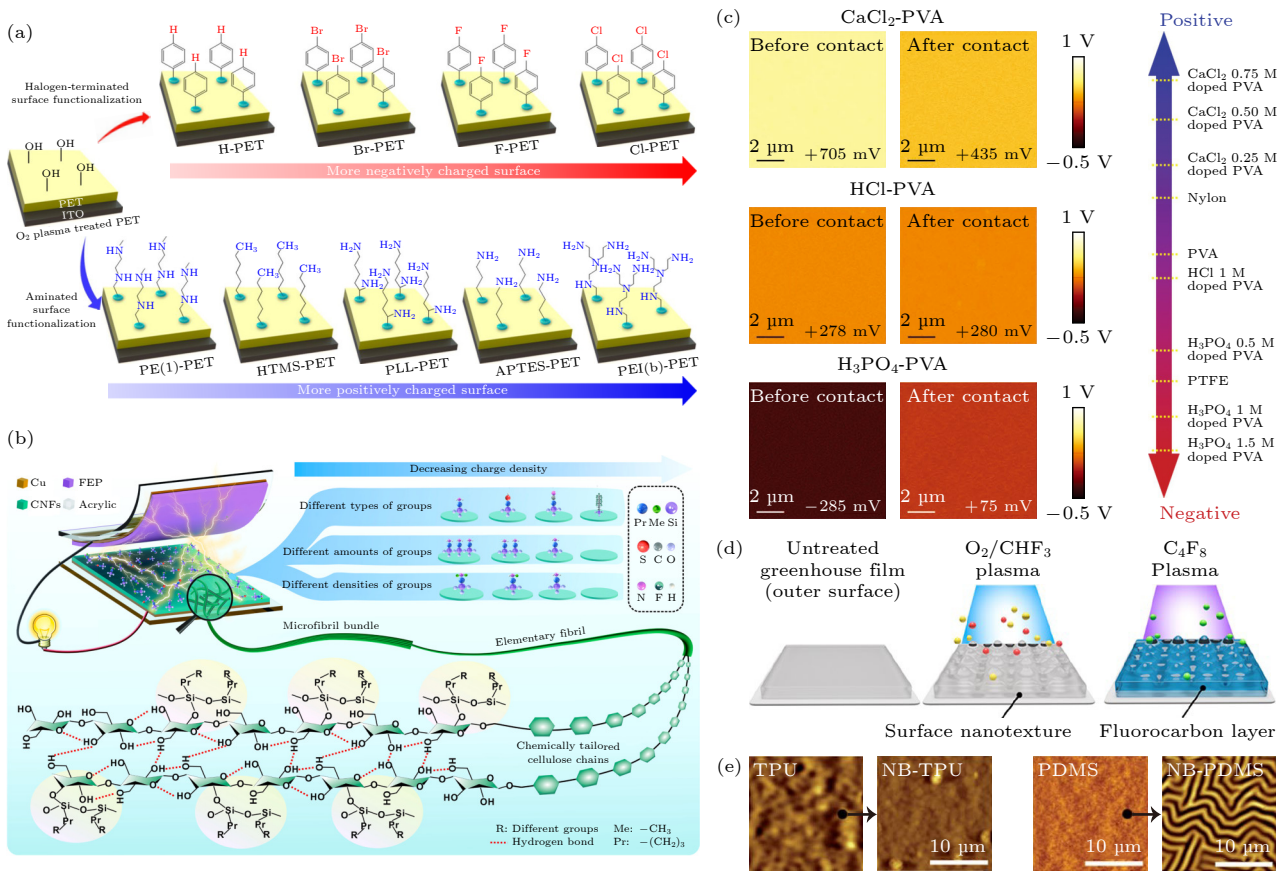


图 4 表面官能团修饰策略 (a) 原子层面修饰 [14]; (b) 纤维素分子修饰 [51]; (c) 离子改性 [52]; (d) 等离子体处理 [54]; (e) 中性束处理 [55]
 Fig. 4. Surface functional group modification strategy: (a) Atomic level modification [14]; (b) cellulose molecule modification [51]; (c) ion modification [52]; (d) plasma treatment [54]; (e) neutral beam treatment [55].

尽管通过增大电介质材料表面粗糙度能够提升 TENG 的输出, 但这一方案也存在一定局限性. 一方面, 粗糙度提升对 CE 表面电荷密度的提升往往是有限的; 另一方面, 微纳结构引入或构筑的高粗糙度电介质表面也存在长期接触-分离或滑动引发的磨损问题, 进而导致输出性能的降低.

3.3 表面官能团修饰

电介质的化学结构与介电性能密切相关. 聚合物电介质分子链的重复单元中表面官能团的类型和密度可以决定宏观的接触起电行为, 包括摩擦电荷的密度和极性^[48]. 目前, 已经采用了多种物理参数来阐述电介质分子结构和宏观接触起电行为的关联性, 主要包括功函数、界面势垒、电子亲和能、能带结构 (最低未占分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 和最高占据原子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO))、结晶度、缺陷等^[12]. 因此, 通过在电介质表面引入具有不同电子俘获能力的官能团, 能够有效地改变表面电荷密度. 同时, 通过调整官能团的数量和密度, 可以更精确地控制电荷密度的范围^[49,50].

例如, Shin 等^[14]展示了一种原子层面的表面官能团化学修饰方法, 如图 4(a) 所示. 结果表明, 用三乙氧基 (4-氯苯乙基) 硅烷和支链聚乙烯亚胺功能化的表面分别具有最强的摩擦电负性和摩擦电正性. 如图 4(b) 所示, Liu 等^[51]选择了具有相同主链但具有不同端基的硅烷偶联剂, 包括 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (3-Aminopropyltriethoxysilane, APTES)、3-巯基丙基三乙氧基硅烷 (3-Mercaptopropyltriethoxysilane, MPTES)、3-氰基丙基三乙氧基硅烷 (3-Cyanopropyltriethoxysilane, CPTES)、三乙氧基-1H, 1H, 2H, 2H-十三氟辛基硅烷 (triethoxy-1H, 1H, 2H, 2H-tridecafluoro-n-octylsilane, PFOTES)、N-甲基氨丙基三甲氧基硅烷 (N-Methylaminopropyltrimethoxysilane, NMAPS) 和 (N, N-二甲基氨丙基) 三甲氧基硅烷 ((N, N-dimethylaminopropyl) trimethoxysilane, NNMAPS), 来修饰纤维素纳米纤维 (cellulose nanofibrils, CNFs) 的表面. 结果表明, CF_2CF_3 -CNFs 和 CN-CNFs 对应的摩擦电输出有所下降, 而 NH_2 -CNFs 和 SH-CNFs 对应的摩擦电输出增加. 此外, 离子掺杂也是用于增强摩擦电输出的有效的表面修饰技术. 阴离子和阳离子可以在固体聚合物电解质 (solid

polymer electrolytes, SPEs) 中创建额外的未占据电子状态, 使电介质成为更正极性或更负极性的摩擦电材料. 例如, Ryu 等^[52]提出了向 TENG 聚合物电介质中添加不对称离子配对电解质的策略, 如图 4(c) 所示. 当添加阳离子多于阴离子的磷酸 (H_3PO_4) 时, 聚乙烯醇 (PVA) 可能成为最负极性的摩擦电介质之一, 而当添加阴离子多于阳离子的氯化钙 (CaCl_2) 时, PVA 可能成为最正极性的摩擦电介质之一.

等离子体处理可以促进电介质表面分子化学键的断裂和生成, 具有低成本、操作简单、加工时间短等优点, 近年来被应用于高性能摩擦电介质的开发. 具体地, 等离子体表面改性可以通过消融、交联、活化和沉积等形式实现. 其中, 等离子体消融主要利用高能活性粒子使聚合物表面弱共价键断裂并形成洁净且具有活性的电介质表面; 等离子体交联则利用等离子体活性粒子诱发交联反应并构建耐腐蚀、耐磨损的表面, 有助于高性能摩擦电材料的开发; 等离子体活化则是利用等离子体中高活性的羰基、羧基、和羟基等替换电解质表面弱键合结构; 等离子体聚合多应用于将单体可交联小分子结合成大分子并形成聚合物薄膜^[53].

例如, Zhang 等^[54]采用电感耦合等离子体 (inductively coupled plasma, ICP) 刻蚀方法, 利用碳氟类化合物 (三氟甲烷 (CHF_3) 和八氟环丁烷 (C_4F_8)) 分两个步骤来化学修饰聚乙烯 (PE) 的表面, 如图 4(d) 所示. 这种方法丰富了 PE 薄膜的氟元素含量, 同时增强了其疏水性, 并增大了表面粗糙度. 此外, 中性束 (neutral beam, NB) 技术是一种先进的基于等离子体刻蚀的电介质表面处理方法. 由于该方法在目标电介质表面上几乎不会形成自由基、电荷或缺陷, 因此可以通过 NB 处理形成薄而致密的氧化物或氮化物, 从而创建具有电气稳定性的精细表面. Kim 等^[55]利用基于 N_2 和 O_2 气体的 NB 工艺对聚二甲氧基硅烷 (PDMS) 和热塑性聚氨酯 (TPU) 的表面进行了化学修饰, 如图 4(e) 所示. 结果表明, 低能量的 O_2 -NB 处理对于摩擦电负性的 PDMS 材料有效, 而高能量的 N_2 -NB 处理增强了摩擦电正性的 TPU 材料的性能. 通过配对这两种经过 NB 处理的聚合物电介质, 能够显著提高 TENG 的输出性能. 需要指出的是, 等离子体表面改性或处理涉及复杂的物理化学过程, 通过对等离子体放电参数的调控能够实现聚合物界面特性的改性, 是一种高效、可控的处理策略.

4 纳米电介质的体改性

4.1 提高相对介电常数

2.2.1 节中提到, 理想电介质材料的极化形式主要包括电子位移极化、离子位移极化和偶极取向极化等; 对于工程电介质材料, 通常还存在着界面极化、空间电荷极化和热离子极化等其他形式的极化. 由于摩擦电荷产生电场的影响, TENG 中使用的电介质材料通常会同时受到多种类型极化的作用. 利用各种极化机制提高纳米电介质的相对介电常数是体改性的重要方法.

掺杂纳米填料能有效的诱导铁电聚合物中更高的极性相含量. 与非极性相相比, 极性相由于其更强的静电势、偶极子-偶极子相互作用以及更为离域的 LUMO, 在电介质材料的宏观层面上能够

展现出更大的相对介电常数^[56]. 如图 5(a) 所示, 铁电聚合物如聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP) 和聚偏氟乙烯-三氟乙烯 (PVDF-TrFE) 等是 TENG 中常用的负极性摩擦电介质, 具有 5 个不同的相: α , β , γ , δ 和 ϵ ^[56-58], 其中 β 相是具有最高电活性的极性相. 同时, 热塑性聚合物如聚酰胺 6 (PA6)、聚酰胺 66 (PA66) 和聚酰胺 11 (PA11) 是 TENG 中常用的正极性摩擦电介质, 具有 4 个不同相: α/α' , β , γ 和 δ' , 其中 δ' 相是极性相. 在众多能够合成高极性相含量聚合物的工业制造方法中, 静电纺丝由于制造成本低、工序简单而最为常用. 通过原位电场极化和高压直流电场下的机械拉伸的共同作用, 在纺丝过程中, 聚合物重复单元中极性官能团产生的偶极子将沿着聚合物骨架的一侧 (平行于纤维轴) 重新排列, 从而产生净非零偶极子.

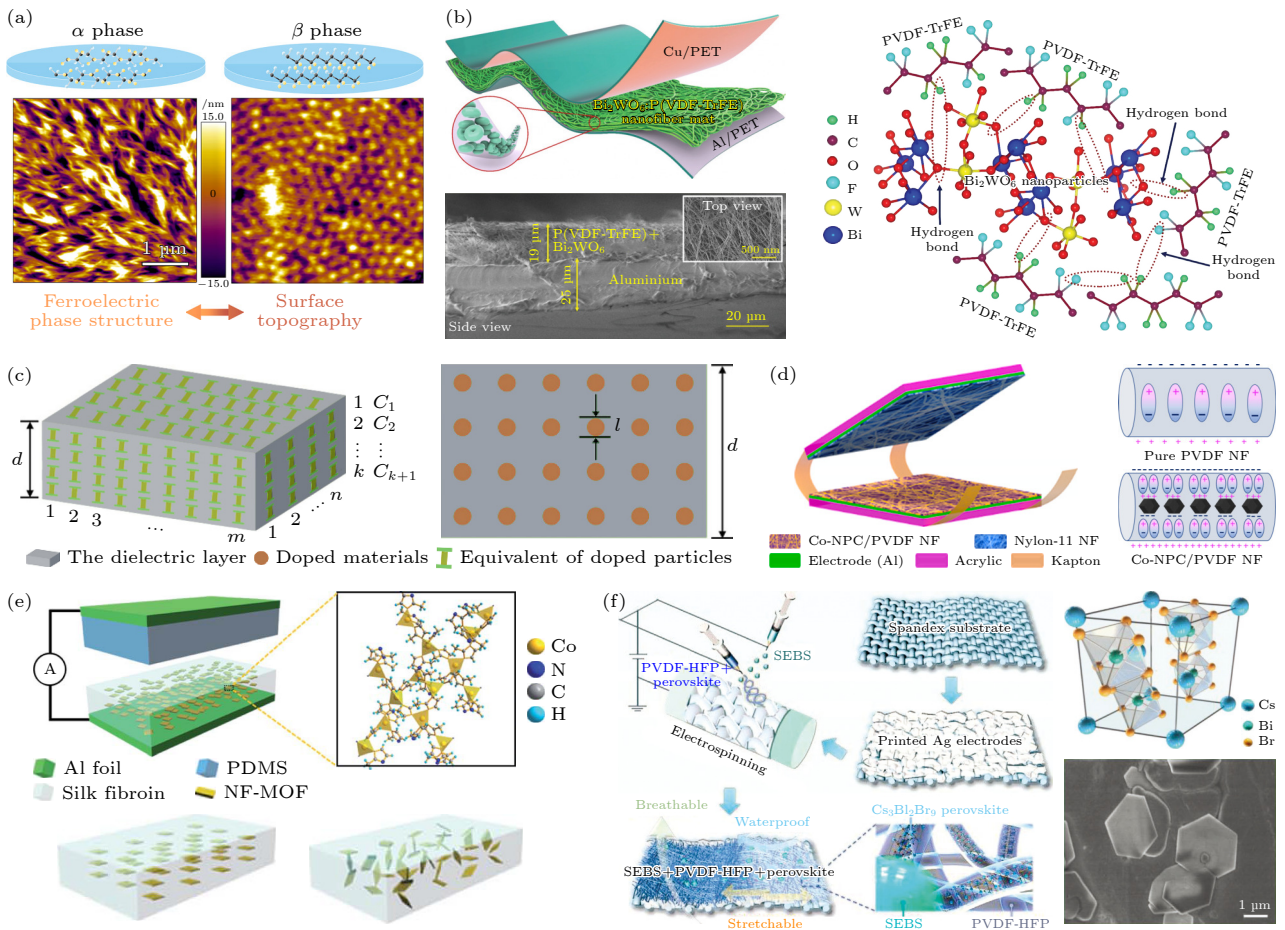


图 5 提高相对介电常数的策略 (a) 极性相诱导示意图^[57]; (b) Bi_2WO_6 :PVDF-TrFE 纳米纤维膜^[15]; (c) 微电容器模型示意图^[67]; (d) Co-NPC/PVDF 介质形成的微电容器^[69]; (e) MOF 纳米片/丝素蛋白复合膜^[70]; (f) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ /PVDF-HFP 纳米纤维膜^[72]

Fig. 5. Strategies for improving relative permittivity: (a) Schematic diagram of polar phase induction^[57]; (b) Bi_2WO_6 :PVDF-TrFE nanofiber membrane^[15]; (c) schematic diagram of the microcapacitor model^[67]; (d) microcapacitor formed by Co-NPC/PVDF dielectric^[69]; (e) MOF nanoflakes/silk fibroin composite membrane^[70]; (f) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ /PVDF-HFP nanofiber membrane^[72].

此外,与在制造工艺方面的改进相比,掺杂改性可以在更大程度上增大极性相的含量,例如在聚合物基质中掺入有机或无机的高介电常数压电填料(例如钛酸钡(BaTiO_3)^[59,60]和锆钛酸铅压电陶瓷(PZT)^[31]等)或导电填料(例如石墨烯(graphene)^[61]、碳纳米管(CNT)^[62,63]和过渡金属碳/氮/碳氮化物(MXene)^[64-66]等).掺杂后电活性极性相晶体形成的机制可归因于强界面相互作用,导致聚合物分子链和纳米填料之间形成氢键或其他的静电相互作用(范德瓦耳斯吸引力),诱导二次极化.在掺杂过程中,纳米填料充当用于结晶聚合物的排列的成核剂,因此纳米填料中表面官能团的含量越高,界面相互作用力就越强,聚合物电介质中的偶极取向就越明显.如图5(b)所示,Bharti等^[15]制备了一种基于钨酸铋(Bi_2WO_6):PVDF-TrFE的无毒、柔性的高性能 TENG.直接带隙的 Bi_2WO_6 具有高光催化活性、窄带隙(~ 3 eV)、高介电常数(80)等卓越的化学、物理和机械性能,掺入聚合物基质后, Bi_2WO_6 :PVDF-TrFE 纳米纤维膜的相对介电常数高达 44,所制备的 TENG 约在 0.15 kgf (1 kgf = 9.8 N) 下能产生 205 V 的输出电压和 11.91 mA/m² 的电流密度.纳米电介质极化的增强主要是因为 Bi_2WO_6 纳米颗粒与 PVDF-TrFE 聚合物之间的相互作用, Bi_2WO_6 中存在的孤电子对为 PVDF-TrFE 提供了成核位点,大大提高了 PVDF-TrFE 中的 β 相含量.PVDF-TrFE 的氢(H)原子和 Bi_2WO_6 的氧(O)原子之间由于电负性差异,带负电的 O 原子被带正电的 H 原子吸引从而形成氢键,导致 O 原子和 H 原子发生位移,使 Bi_2WO_6 :PVDF-TrFE 纳米电介质具有高度非中心对称性.

用于 TENG 摩擦层的聚合物电介质通常具有柔韧、耐磨和易于加工等优点,但它们的相对介电常数普遍较低,如 PVDF 在 $f = 100$ Hz 时介电常数约为 8.相比之下,无机陶瓷介电材料具有较高的介电常数,但其抗冲击性能和介电强度较差,不适合直接作为需要承受长时间、周期性外部机械力的摩擦电介质^[59].因此,将具有高介电常数的纳米颗粒(或导电纳米颗粒)掺入聚合物基质,是提高介电材料整体相对介电常数的最为直接和简单的方法,有助于实现不同类型介电材料的优势互补.此时,纳米填料中的载流子会在摩擦电荷产生的电场的作用下重新分布,导致空间电荷的积累以及界面极化,这将在一定程度上提高电介质的电荷存储

能力.当纳米填料以适量比例均匀分散在聚合物电介质薄膜中时,可以将这些填料视为嵌入在大电容器中的若干小电容器,如图5(c)所示^[67].纳米填料掺杂后,电介质等效电容 C' 由于微型电容器的存在得到了提高,其表达式为

$$C' = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{d} + \varepsilon_0 \varepsilon_r m n \pi \left(\frac{l}{2}\right)^2 \left(\frac{1}{d - kl} - \frac{1}{d}\right), \quad (10)$$

式中, l 表示单个微电容器的直径, m , n 和 k 分别表示电介质沿 x 、 y 和 z 轴方向排列的微电容器的数量.可以看出,掺杂后电介质的内部相当于引入了大量的电荷捕获位点.掺杂纳米填料的类型、形状(孔径)、数量和均匀程度等都会对电介质的性能产生显著的影响,这为后续电介质的掺杂改性提供了充足的理论依据^[68].

金属有机物框架(MOF)是一类由无机金属离子和有机配体通过强配位键连接而成的晶体纳米材料,具有优异的纳米级孔隙率、高比表面积和可调节的孔径,是一类用于提高 TENG 输出性能的高效填料.如图5(d)所示,MOF 衍生的钴基纳米多孔碳(Co-NPC)材料在掺入 PVDF 基质后,在聚合物电介质内部形成了微型电容器,将摩擦电介质表面捕获电荷的能力提高了 9.5 倍^[69].同时,由于 Co-NPC 与 PVDF 溶液之间介电性能不匹配引起的介电泳力的综合作用,在静电纺丝过程中 Co-NPC 纳米颗粒能够与 PVDF 纳米纤维同轴排列,提高了 PVDF 中电活性 β 相的形成.通过与 Nylon-11 纳米纤维配对,协同提高了输出功率密度(19.24 W/m²).对于正极性材料,Chen 等^[70]将窄带隙、高纵横比的二维 MOF 纳米片掺入丝素蛋白(silk fibroin, SF)中制备了一种复合薄膜,并研究了二维填料排列程度对微电容器和输出性能的影响,如图5(e)所示.结果表明,质量分数为 0.2% 的 MOF 纳米片以平面排列的方式分散在 SF 基体中,能够获得最大的等效电容值,相应的 TENG 输出功率密度提升了 9 倍.相比随机排列,平面排列方式能更好地构建微电容器网络,即充当微电容器电极的 MOF 纳米片可以由 SF 绝缘介质均匀隔开.此外,Li 等^[71]制备了一种 TPU/云母纳米纤维来增强相对介电常数及摩擦电正性,输出功率密度从纯 TPU 的 88 mW/m² 提高到了 1458 mW/m².

值得注意的是,部分高介电常数的纳米填料具有高缺陷密度,有助于更好地发挥微电容器在电荷

的存储方面的作用. 例如, Jiang 等^[72]将一种高介电常数的无铅钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 嵌入 PVDF-HFP 纳米纤维或附着在 PVDF-HFP 纳米纤维的表面进行掺杂改性, 如图 5(f) 所示. 由于钙钛矿的高缺陷密度, 成功地引入了大量的电荷捕获位点, 并提高了 PVDF-HFP 的极性 β 相含量, 从而协同提高纤维膜的相对介电常数. 然而, 这种向聚合物基质中直接掺杂的改性方法面临着填料分散性较差的重大挑战, 这是目前许多已报道工作中普遍存在的问题. 这可能导致在高比例掺杂的情况下纳米颗粒发生严重团聚, 从而降低了电介质材料的综合性能, 也降低了 TENG 的电气输出.

4.2 抑制介电损耗

根据 4.1 节中的讨论, 掺杂改性已经被证明是一种提高纳米电介质介电常数的有益方法. 然而, 通过将纳米填料与聚合物溶液直接混合制备的纳米电介质材料, 由于其填料与聚合物基质之间存在显著的物理和化学性质差异 (如表面能、化学键等), 导致填料/基质界面的兼容性和黏附性较差. 因此, 纳米颗粒在聚合物中很难实现均匀分散, 在高比例掺杂的情况下极易发生团聚, 对电介质的宏观性能产生不利影响, 如电介质的泄漏电流密度急剧增大^[73].

Ghosh 等^[73]报道的 TPU/BaTiO₃/MXene 纳米电介质薄膜除了具有较高电荷捕获能力, 其介电损耗也得到了有效的抑制. 在 TPU/BaTiO₃ 纳米电介质中, 具有铁电性的 BaTiO₃ 能够通过降低费米能级捕获注入的电荷, 同时能够阻碍大分子链的移动, 最终阻碍了空间电荷在纳米电介质中的迁移和积聚, 因此其介电损耗主要是弛豫损耗而非电导损耗. 而在 TPU/MXene 纳米电介质中, 介电损耗源于导电 MXene 纳米片的高载流子迁移率导致的电导损耗, 其数值 ($\tan\delta \approx 0.77$) 高于 TPU/BaTiO₃ 中的弛豫损耗 ($\tan\delta \approx 0.026$). 然而, 在 TPU/BaTiO₃/MXene 纳米复合电介质中, 由于 BaTiO₃ 纳米颗粒能够从 MXene 纳米片的界面捕获了大量空间电荷, 从而能够在提高电介质整体相对介电常数 ($\epsilon_r \approx 30$) 的同时大大降低其电导损耗 ($\tan\delta \approx 0.24$).

对纳米填料和聚合物基质之间的界面进行修饰以增强其相互耦合是一种实现平衡高介电常数和低介电损耗的有效策略. 如图 6(a) 所示, 为降低介电损耗, Peng 等^[16]于 2022 年在银纳米颗粒

(AgNPs)-PDMS 的界面上引入了第 3 相, 即在 AgNPs 外部包裹一层无定形碳壳. 所制备的 Ag@C@PDMS 纳米复合电介质与纯 AgNPs 嵌入 PDMS 基质 (Ag@PDMS) 相比, 介电损耗降低了 50%, 同时保持了较高的相对介电常数, 相比 PDMS 提高了 2.6 倍. 这主要是因为 AgNPs 外部的碳壳层具有较低的表面自由能、适中的介电常数和较低电导率, 从而在摩擦电荷产生的电场作用下, 纳米电介质内部电场分布均匀, 纳米填料之间的导电路径也得到了阻碍.

事实上, 对于核壳结构纳米填料掺杂的电介质, 在导电填料或高介电常数填料外部涂覆一层绝缘壳可以大大降低介电损耗. 即使在高填料浓度下, 在纳米颗粒表面构建无机或有机的绝缘涂层也可以充当夹层 (缓冲区), 抑制相邻纳米颗粒之间载流子的迁移, 从而减弱在纳米复合电介质上形成的泄漏电流. 然而, 涂覆绝缘壳后整体介电常数通常也会发生下降, 且通过降低纳米填料的浓度可能可以达到相同的效果 (降低介电常数和介电损耗). 为进一步探究核壳结构纳米填料的本质优势, Zhou 等^[74]将不同厚度和结晶度的 Al₂O₃ 包裹 Al 纳米颗粒 (Al@Al₂O₃) 掺入 PVDF 基质以深入了解极化机制, 如图 6(b) 所示. 结果表明, 纳米填料中绝缘壳的作用不仅是简单地降低介电损耗, 其能够实现粒子内极化 (单个粒子内的电子极化) 和粒子间极化 (电子在若干相近粒子间的迁移) 的独立或解耦控制. 换言之, 粒子间的极化可以通过绝缘壳的厚度来进行调控, 而粒子内的极化可以通过纳米填料的质量分数来调控, 因此具有合适壳厚与填料浓度的纳米电介质可以同时获得高介电常数和低介电损耗, 有助于实现电介质综合性能的提升.

4.3 提高介电强度

将高介电常数的纳米颗粒掺杂到聚合物基质中会引入大量的缺陷, 引起纳米颗粒团聚并在界面中形成空隙. 特别是当掺杂纳米填料的数量接近渗滤阈值时, 极易引发强界面电场下摩擦电材料的击穿^[67]. 这主要是因为聚合物基质与纳米填料间具有显著的介电特性差异, 界面相互作用较弱, 且在界面处出现明显的局部电场扭曲现象, 降低了电介质的击穿场强. 因此, 在对摩擦电介质进行掺杂改性时, 应采取额外的手段尽可能提高其击穿场强.

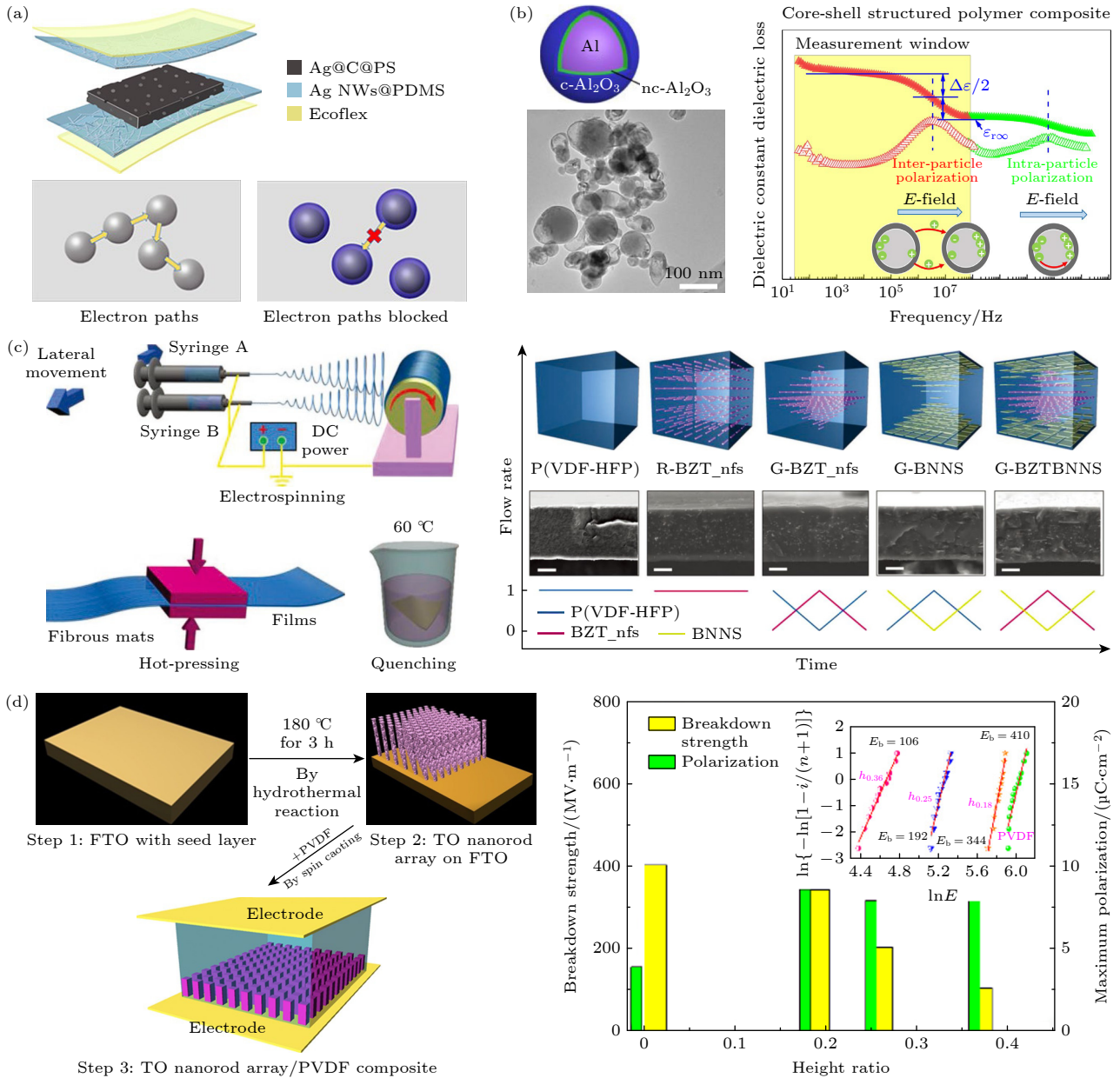


图 6 抑制相对介电损耗、提高介电强度的策略 (a) Ag@C 纳米颗粒掺入 PDMS 基质^[16]; (b) Al@Al₂O₃ 纳米颗粒掺入 PVDF 基质^[74]; (c) Ba(Zr_{0.21}Ti_{0.79})O₃ 和 BNNs 共同掺入 PVDF 基质^[76]; (d) TiO₂ 纳米棒阵列掺入 PVDF 基质^[75]

Fig. 6. Strategies to suppress relative dielectric loss and improve dielectric strength (a) Ag@C nanoparticles incorporated into PDMS matrix^[16]; (b) Al@Al₂O₃ nanoparticles incorporated into PVDF matrix^[74]; (c) Ba(Zr_{0.21}Ti_{0.79})O₃ and BNNs incorporated into PVDF matrix^[76]; (d) TiO₂ nanorod array incorporated into PVDF matrix^[75].

从掺杂改性的角度, 已经开发出了许多高效的技术来提高击穿场强. 首先, 可以在聚合物基质中添加具有优秀的绝缘和耐压性能的纳米填料, 以阻碍导电路径和电树枝的形成. 例如, 氮化硼纳米片(BNNS)是一种宽禁带(高达 6 eV)且具有高电气击穿强度(高达 800 kV/mm)的二维材料, 可以有效地抑制电介质中载流子的输运^[75]. 另一方面, 可以通过改变纳米填料的形状及其在聚合物基质中的分布和取向, 从而弯曲、延长载流子的迁移路径,

增加触发电介质整体击穿所需的临界电场.

例如, Luo 等^[76]提出了一种具有高介电强度的混合纳米填料, 由 BaTiO₃ 纳米颗粒紧密镶嵌在 BNNS 中构成, 并将其掺杂在 PVDF 电介质薄膜中. 其中, BNNS 在填料中充当 BaTiO₃ 纳米颗粒的载体, 以在高电场下同时提高电介质的绝缘性能和介电常数. 结果表明, 质量分数为 5% 的纳米填料能够显著提高介电击穿强度, 击穿场强 E_b 约为 580 kV/mm, 是纯 PVDF 薄膜的 1.76 倍. 2019 年,

Jiang 等^[77] 基于静电纺丝、热压和热淬火的非平衡加工方法制造了一种锆钛酸钡 ($\text{Ba}(\text{Zr}_{0.21}\text{Ti}_{0.79})\text{O}_3$) 纳米纤维和六方氮化硼纳米片共同填充 PVDF 基质的复合电介质材料, 并采用互相穿插的梯度结构, 如图 6(c) 所示. 两种纳米填料在 PVDF 中的合理分布增大了电荷注入的势垒高度, 提高了击穿场强而不损害纳米复合材料的相对介电常数, 有助于在更高的电场下实现更高的极化. 此外, Yao 等^[75] 制备了一种一维 TiO_2 纳米棒阵列为填料、PVDF 为基体的纳米电介质材料, 如图 6(d) 所示. 大高宽比的一维纳米线或纳米纤维可以用相对较低的掺杂率来提高介电常数, 同时聚合物基质中 TiO_2 纳米棒的高度取向和均匀分散能够显著减少填料团聚的问题, 在介电击穿的过程中电树枝的生长路径扭曲并延长, 从而实现了介电常数和击穿强度之间的平衡.

5 纳米电介质的结构优化

5.1 电荷传输层、储存层、阻挡层

在 TENG 的运行过程中, 摩擦电荷在产生后还会经历电荷的储存和衰减等阶段, 最终建立摩擦电荷的动态平衡, 从而使器件达到稳定的输出^[34]. 电荷的消散机制主要分为气体中和、体中和以及表面中和. 因此在消散过程产生了多种路径, 例如在电介质表面发生切向消散, 以及在环境气氛和湿度影响下向周围空气扩散. 此外, 电荷还可能垂直消散到本体中, 在电场的驱动力下朝着电极的方向漂移, 并由于电荷的浓度梯度而发生扩散, 这些漂移或扩散的电荷最终可能与电极上感应的相反极性电荷中和^[78-80]. 其中, 电荷的垂直扩散程度和速率与电荷陷阱的深度和密度密切相关. 因此, 通过限制摩擦电荷的衰减来增强输出性能与提高摩擦电荷的产生同样重要. 对摩擦电荷衰减的抑制需要增加摩擦电介质内的电荷陷阱位点数量, 而单一摩擦电介质材料能够存储的摩擦电荷量是有限的. 因此, 可以通过对电介质进行合理的结构设计, 例如在摩擦电介质与电极间引入额外的电荷捕获层来存储更多的摩擦电荷并阻碍其逃逸. 此外, 还有必要设计电荷阻挡层以构建能量势垒, 防止存储的电荷穿过电荷捕获层/电极界面^[81-85].

首先, 对于充当电荷捕获层的电介质材料, 其通常具有更多的物理或化学缺陷 (例如交联点、残

余极性基团、晶格缺陷等), 有助于提高对电荷的捕获能力. 聚苯乙烯 (PS) 和聚酰亚胺 (PI) 是典型的用于电荷捕获层的聚合物介质, 主要是因为其分子链上的苯环提供了丰富的电荷捕获位点^[34]. 许多二维纳米材料由于其具有可调节的带隙宽度和独特的晶体结构属性, 使它们同样成为充当电荷捕获层的重要电介质. 例如, Jiang 等^[86] 在 PVDF 薄膜上抽滤了一层氧化还原石墨烯-银纳米颗粒 (rGO-AgNPs) 混合材料作为 TENG 的中间电荷捕获层, 如图 7(a) 所示. rGO 中碳原子的 sp^2 杂化结构引起的电荷捕获效应与 AgNPs 增强的极化效应相结合, 用于防止界面电荷扩散和漂移, 相较于无中间层的传统 TENG 表面电荷密度提高了约 500%. Lü 等^[87] 发现摩擦电介质的体积电导率显著影响着电荷捕获层捕获电荷的深度及输出性能的提升程度, 如图 7(b) 所示. 这项工作采用 TPU 作为摩擦电介质, 在其下方添加了一层 PI 介质作为电荷捕获层, 同时采用多壁碳纳米管 (MWCNTs) 作为调节摩擦电介质 TPU 体积电导率的导电纳米填料. 当电介质中没有 PI 层且未掺杂 MWCNTs 时, 生成的摩擦电荷被捕获在 TPU 的浅陷阱中, 很容易发生电荷的衰减. 当 TPU 下方存在 PI 层时, 摩擦电荷将被捕获在 PI 层的深陷阱中, 其脱陷、逸出的速率大大降低. 此外, 在没有电荷捕获层的情况下, 在 TPU 中添加 MWCNTs 会导致摩擦电介质的体积电导率提高, 而摩擦电荷将轻松从 TPU 的浅陷阱中逸出并引发电荷损失. 最后, 当使用 MWCNTs/TPU 作为摩擦电介质、PI 作为电荷捕获层时, TPU 的体积电导率得到提高, 使新产生的摩擦电荷更容易到达 PI 层并被捕获, 也就是允许更多的摩擦电荷从浅陷阱中运输到深陷阱, 从而最大限度地抑制了摩擦电荷的衰减. 从上述机制可以看出, 通过协同优化摩擦电介质的体积电导率, 可以显著增强中间层捕获电荷的能力, 进而改善 TENG 的输出性能.

其次, 在摩擦电介质和电荷捕获层之间再添加一层额外的电荷传输层作为中间层, 可以进一步抑制表面电荷衰减并提高输出电荷密度. 电荷传输层将在摩擦电介质产生摩擦电荷后, 将更多表面电荷传递到用于电荷捕获的中间层内部的深陷阱. 摩擦层、电荷传输层、电荷捕获层 3 层电介质协同作用, 显著增强了电荷的输运效率, 并提高了电极上诱导电荷的数量. 因此, 在设计中间层的过程中应综合

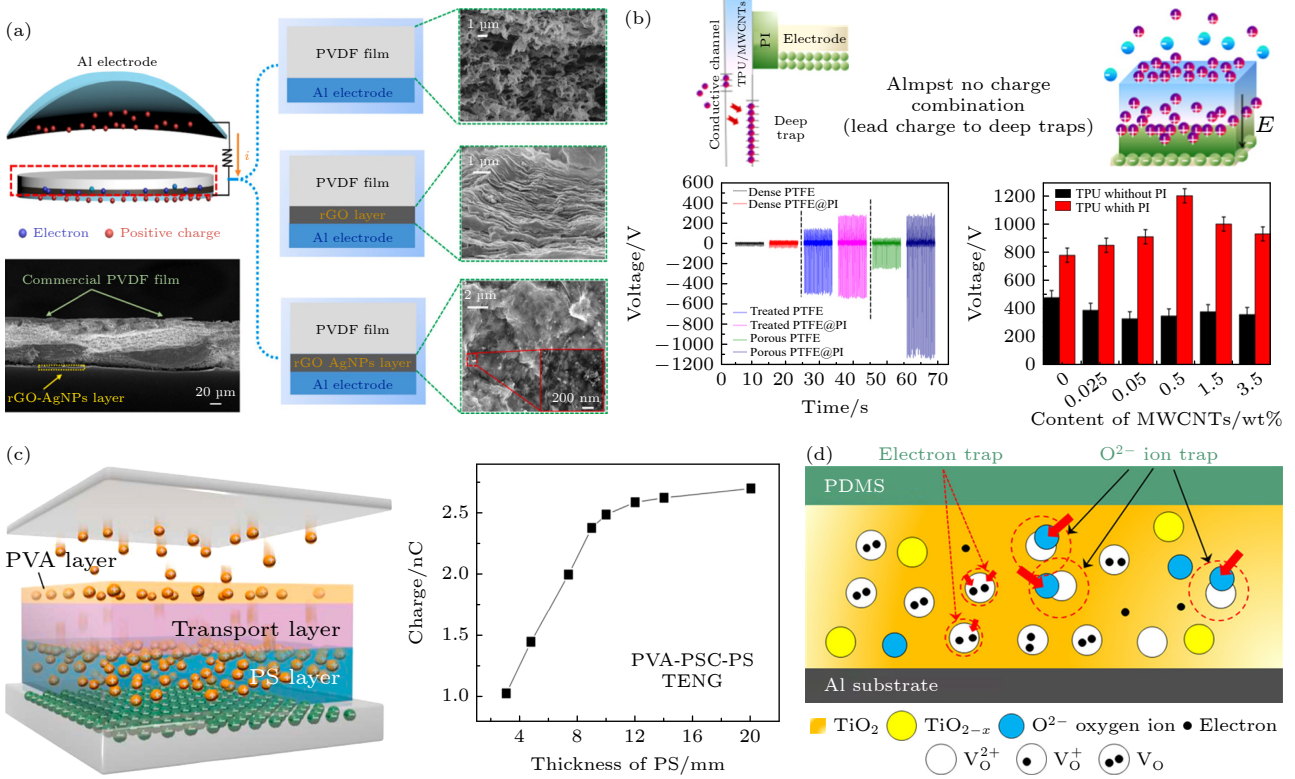


图 7 电荷传输层、储存层、阻挡层 (a) rGO-AgNPs 充当电荷捕获层^[86]; (b) 摩擦电介质体积电导率对电荷捕获的影响^[87]; (c) PVA-PVA/CNT-PS 充当电荷收集层、传输层和储存层^[17]; (d) TiO_x 充当电荷阻挡层^[84]

Fig. 7. Charge transport-storage-blocking layer: (a) rGO-AgNPs functioning as charge trapping layer^[86]; (b) effect of tribo-layer volume conductivity on charge trapping^[87]; (c) PVA-PVA/CNT-PS functioning as charge transport, transfer, and storage layer^[17]; (d) TiO_x functioning as charge blocking layer^[84].

考虑静电感应、电子漂移速率和陷阱位点等多方面因素,以充分发挥各层介质的性能优势。如图 7(c)所示, Cui 等^[17]提出了一种 3 层复合结构作为正极性摩擦层的 TENG,从最外层到底部堆叠电荷收集层(摩擦层)、电荷传输层以及电荷存储层。其中,摩擦层为 PVA 材料,电荷传输层为掺杂 CNT 的 PVA 材料(PVAC),而电荷存储层为 PS 材料。当这种多层复合结构同时应用于负极性摩擦层和正极性摩擦层时,总摩擦电荷密度从 0.97 nC/cm² 提高到了 16 nC/cm²。

最后,与介质内部富含电荷捕获位点的电荷捕获层不同,还可以采用具有高介电常数的电介质作为电荷阻挡层来阻止摩擦电介质中摩擦电荷向电极迁移或扩散的过程。适合用于电荷阻挡层的电介质材料应当具备较高的相对介电常数、较低的缺陷密度、较大的禁带宽度等特性^[88]。例如, Park 等^[84]在 CS-TENG 中添加了一层基于 TiO_x 的高介电常数电荷阻挡层,用于在 Al 电极和 PDMS 摩擦电层之间建立起能量屏障(图 7(d))。此外,添加 TiO_x 后,电子和氧负离子捕获的程度会发生变化。TiO_x

的添加成功减少了泄漏电流路径的形成, TENG 的输出峰值功率达到了 2.5 mW (3 Hz 和 5 N), 相比改性前的 TENG 提高了 25 倍。

5.2 多层结构

在纳米电介质中,纳米填料与聚合物基质之间普遍存在着微观的界面,这些界面对电介质的整体性能产生着重大的影响。而对于多层结构的纳米电介质薄膜,还存在另一种类型的界面,即相邻电介质层与层之间的宏观界面。当外加电场时,与纳米填料/聚合物基质之间会发生界面极化的现象类似,电导率及相对介电常数存在差异的层间界面,同样会发生空间电荷的积累(夹层极化),这将导致电介质内部局部电场的扭曲,并进一步诱导偶极子转向^[89]。

在多层电介质薄膜中,夹层极化的效果可以看作是在电介质内部引入额外的电荷捕获位点,这对于复合薄膜的整体介电性能具有显著影响。MWS (Maxwell-Sillar-Wagner) 模型是一种典型的用于解释夹层极化机制的物理模型,如图 8(a) 所示^[90]。

假设 σ_f 和 P_f 分别表示层间界面处的电荷密度和极化强度, 其表达式为

$$\sigma_f = \frac{(\sigma_1 \varepsilon_2 - \sigma_2 \varepsilon_1)U}{(\sigma_1 + \sigma_2)d}, \quad (11)$$

$$P_f = \frac{(\sigma_1 \varepsilon_2 - \sigma_2 \varepsilon_1)U}{2(\sigma_1 + \sigma_2)d}, \quad (12)$$

式中, U 表示由摩擦电荷产生的电压, σ_1 和 σ_2 分别表示上层电介质和下层电介质的体电导率, ε_1 和 ε_2 分别表示上层电介质和下层电介质的相对介电常数. 当 $\sigma_1 \varepsilon_2 = \sigma_2 \varepsilon_1$ 时, 层间界面处没有电荷积累, 界面极化强度为 0. 当 $\sigma_1 \varepsilon_2 \neq \sigma_2 \varepsilon_1$ 时, 界面电荷密度和极化强度会随着 $|\sigma_1 \varepsilon_2 - \sigma_2 \varepsilon_1|$ 的增大而增大. 因此, 通过对电介质的多层结构进行介电常数和电导率的差异化调控也是提高电介质整体相对介电常数以及表面电荷密度的有效策略. 然而, 多层电介质薄膜界面处积累的电荷可能会导致

介质损耗的增大, 进而影响 TENG 的输出性能.

例如, Park 等^[91] 制备了一种具有增强极化效应和应力集中的铁电多层纳米复合电介质, 其结构为交替的 PVDF-TrFE 基质和 BaTiO₃ 纳米颗粒层, 如图 8(b) 所示. 与 BaTiO₃ 纳米颗粒随机分散在 PVDF-TrFE 基质中相比, 具有交替的有机/无机多层结构可以有效地将 TENG 外部施加的垂直应力传递到无机纳米粒子, 并增大有机和无机材料之间的有效应力, 从而进一步诱导极化, 因此在 10 kHz 时多层结构薄膜的相对介电常数 (17.06) 高于纯 PVDF-TrFE 薄膜的介电常数 (13.9) 和单层 PVDF-TrFE/BaTiO₃ 纳米复合电介质 (15.9). 此外, Kim 等^[90] 提出了一种由双层薄膜构成的摩擦电介质, 其中一层是具有不同官能团的聚对二甲苯衍生物, 另一层是 MWCNT-PDMS 复合介质层. 由于聚对二甲苯衍生物和 MWCNT-PDMS 之

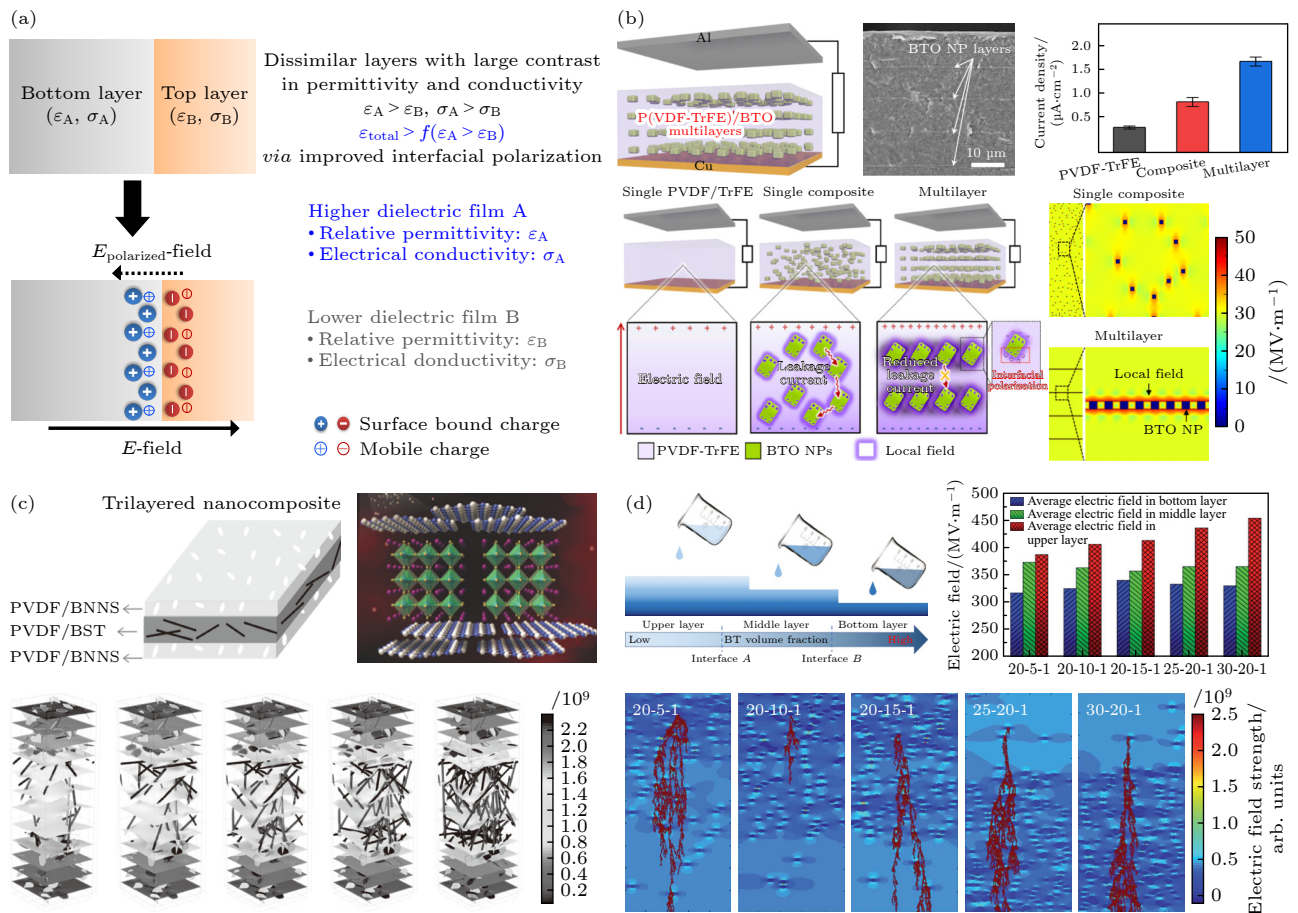


图 8 多层电介质结构设计 (a) Maxwell-Sillar-Wagner 模型^[90]; (b) 铁电多层纳米复合电介质^[91]; (c) PVDF/BNNS-PVDF/BST-PVDF/BNNS 三层结构电介质^[92]; (d) 梯度浓度的 PVDF/BaTiO₃ 三层结构电介质^[94]

Fig. 8. Multilayered dielectric structure design: (a) Maxwell-Sillar-Wagner model^[90]; (b) ferroelectric multilayer nanocomposite dielectric^[91]; (c) PVDF/BNNS-PVDF/BST-PVDF/BNNS three-layer structure dielectric^[92]; (d) PVDF/BaTiO₃ three-layer structure dielectric with gradient concentration^[94].

间的显著的介电常数差异, 双层薄膜可以有效地诱导界面极化, 从而显著提高 TENG 输出. 在另一项工作中, Zhong 等^[68]提出了一种双层聚己内酯 (PCL) 纳米纤维膜作为正极性的摩擦电介质, 包括位于外层的 PCL 纳米纤维和位于内层的 PCL/CNTs 纳米纤维. 当 PCL/CNTs 纤维膜具有质量分数为 3% 的 CNT 掺杂量, 且两层纳米纤维膜的厚度比为 1:1 时, TENG 的短路转移电荷可以达到 $84 \mu\text{C}/\text{m}^2$ (1 Hz), 是采用 PCL 作为摩擦介质的 TENG 的 8.4 倍.

通常, 多层电介质的异质界面不仅能够提高整体的介电常数, 其对于电树枝的生长也具有一定的阻挡作用. 多层电介质的突出优点是高度可调控性, 合理设计的多层结构可以有效抑制电介质/电极和电介质/电介质界面对电荷的注入及迁移, 构建阻断击穿路径的界面势垒, 从而提高多层电介质的击穿强度. 事实上, 多层电介质的每一层都可以作为高击穿场强层或高介电常数层, 前者有助于抑制导电通道的形成, 而后者有助于在高场强下提供更高的极化强度. 如图 8(c) 所示, Liu 等^[92]采用热压法制备了一种 3 层结构的纳米电介质, 其外层由分散在 PVDF 基体中的氮化硼纳米片组成 (PVDF/BNNS) 以提高高击穿场强, 而 PVDF 与钛酸钡纳米线形成中间层 (PVDF/BST) 以提高高介电常数, 材料整体击穿强度达到了 588 MV/m. 2019 年, Jiang 等^[18]提出了一种 PVDF-HFP 和 PVDF-HFP/BaTiO₃ 多层堆叠的电介质薄膜, 并优化了其堆叠顺序和数量 (至多 16 层). 对于单层 PVDF-HFP/BaTiO₃ 介质, BaTiO₃ 纳米颗粒的高掺杂浓度会促进电荷注入介质内部, 并为电荷在介质中建立更高效的迁移通道, 而相比之下纯 PVDF-HFP 介质具有更高的绝缘性能. 因此, 在多层 PVDF-HFP 和 PVDF-HFP/BaTiO₃ 堆叠的介质中, 层间界面处的极化电荷将诱导与电场方向相反的强去极化电场 E_d 的产生, 这将降低介质界面的局域电场并提高电荷迁移的势垒高度. 因此, 介质的击穿场强被提高到了 862 MV/m.

此外, 基于梯度浓度掺杂的多层电介质也得到了广泛的研究^[93]. 如图 8(d) 所示, Wang 等^[94]将不同掺杂浓度的 PVDF/BaTiO₃ 电介质薄膜依次排列 (浓度从上层到下层逐渐增大), 形成梯度浓度的 3 层结构纳米电介质, 同时形成两个梯度界面. 通过调整 BaTiO₃ 填料含量的梯度, 可以形成一个

弱电场区域作为有效的绝缘屏障以阻碍电树枝的发展, 避免了电介质的完全击穿. 基于梯度浓度掺杂策略的多层电介质对于材料整体的相对介电常数影响相对较小, 但由于杨氏模量的增大和界面效应的改善, 大大提高了介质的击穿强度和泄漏电流密度, 并通过连续改变掺杂浓度成功地调节了介质内的电场梯度分布. 上述方法为应用于高性能 TENG 的摩擦电介质设计、制备提供了重要参考.

6 总结与展望

高性能的电介质材料是提升 TENG 器件输出的基础和核心. 近年来, 研究人员围绕电介质材料的表面改性、体改性和功能层结构优化等开展了大量工作, 并围绕聚合物纳米电介质的介电性能调控开展广泛研究, 推动了面向 TENG 的高性能电介质材料研发与应用. 然而, 目前仍存在一些亟待解决的问题.

1) 完善高性能摩擦电介质的设计理论

利用第一性原理计算、数值仿真模拟等方法, 结合先进的微观表征方法, 国内外学者初步揭示了不同类型电介质接触起电的电荷来源, 尤其是肯定了电子作为主导载流子的重要结论. 然而, 目前针对聚合物化学结构与摩擦电性能的关系仍缺乏统一、全面的认识, 高性能摩擦电介质的设计与改性指导方法仍需要进一步探索, 不同调控手段对电介质摩擦电性能的耦合贡献及作用机制仍不明确.

2) 对摩擦电介质材料进行多维融合调控

TENG 的高性能输出与摩擦电介质材料的表面电荷密度及其动态行为密切相关, 不仅需要考虑表面电荷密度产生与消散间的动态平衡, 还需要抑制空气击穿和电荷消散. 结合基于偶极子极化、界面极化、夹层极化等原理的表面改性、体改性, 以及功能层引入、器件结构适应性优化等策略, 进一步实现摩擦电介质的电荷转移、捕获和储存能力的协同增强, 有望进一步提升电介质的高电荷存储密度及 TENG 的输出能效.

3) 实现摩擦电介质的规模化生产和商业化应用

现阶段, 围绕高性能摩擦电介质材料的研发在实验室层面取得了诸多进展, 未来应致力于开发耐用、高效、低成本的规模化材料制备方法, 以推动 TENG 的商业化应用. 另外, 考虑 TENG 集成组网应用需求, 摩擦电介质材料的高性能配合、单元

间冗余设计等也是未来提升网络可靠性与能量收集效率所面临的重要挑战。

参考文献

- [1] Fan F R, Tian Z Q, Lin Wang Z 2012 *Nano Energy* **1** 328
- [2] Kim W G, Kim D W, Tcho I W, Kim J K, Kim M S, Choi Y K 2021 *ACS Nano* **15** 258
- [3] Chang A, Uy C, Xiao X, Xiao X, Chen J 2022 *Nano Energy* **98** 107282
- [4] Wang Z L 2021 *Rep. Prog. Phys.* **84** 096502
- [5] Deng H C, Xiao S, Yang A J, Wu H Y, Tang J, Zhang X X, Li Y 2023 *Nano Energy* **115** 108738
- [6] Fan Y Y, Zhang L, Li D C, Wang Z L 2023 *Nano Energy* **118** 108959
- [7] Chen G, Wang J, Xu G Q, Fu J J, Gani A B, Dai J H, Guan D, Tu Y P, Li C Y, Zi Y L 2023 *EcoMat* **5** e12410
- [8] Liang Y, Xu X Y, Zhao L B, Lei C Y, Dai K J, Zhuo R, Fan B B, Cheng E, Hassan M A, Gao L X, Mu X J, Hu N, Zhang C 2023 *Small* **2308469**
- [9] Zhou L L, Liu D, Wang J, Wang Z L 2020 *Friction* **8** 481
- [10] Jiang F, Zhan L X, Lee J P, Lee P S 2023 *Adv. Mater.* **36** 2308197
- [11] Liu Y H, Mo J L, Fu Q, Lu Y X, Zhang N, Wang S F, Nie S X 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2004714
- [12] Tao X L, Chen X, Wang Z L 2023 *Energy Environ. Sci.* **16** 3654
- [13] Ahn J, Zhao Z J, Choi J, Jeong Y, Hwang S, Ko J, Gu J, Jeon S, Park J, Kang M, Del Orbe D V, Cho I, Kang H, Bok M, Jeong J H, Park I 2021 *Nano Energy* **85** 105978
- [14] Shin S H, Bae Y E, Moon H K, Kim J, Choi S H, Kim Y, Yoon H J, Lee M H, Nah J 2017 *ACS Nano* **11** 6131
- [15] Bharti D K, Veeralingam S, Badhulika S 2022 *Mater. Horiz.* **9** 663
- [16] Peng Z H, Xiao X, Song J X, Libanori A, Lee C, Chen K, Gao Y, Fang Y S, Wang J, Wang Z K, Chen J, Leung M K H 2022 *ACS Nano* **16** 20251
- [17] Cui N Y, Liu J M, Lei Y M, Gu L, Xu Q, Liu S H, Qin Y 2018 *ACS Appl. Energy Mater.* **1** 2891
- [18] Jiang J Y, Shen Z H, Qian J F, Dan Z K, Guo M F, He Y, Lin Y H, Nan C W, Chen L Q, Shen Y 2019 *Nano Energy* **62** 220
- [19] Wang S, Lin L, Wang Z L 2012 *Nano Lett.* **12** 6339
- [20] Wang S H, Lin L, Xie Y N, Jing Q S, Niu S M, Wang Z L 2013 *Nano Lett.* **13** 2226
- [21] Mallineni S S K, Behlow H, Dong Y, Bhattacharya S, Rao A M, Podila R 2017 *Nano Energy* **35** 263
- [22] Niu S, Wang Z L 2015 *Nano Energy* **14** 161
- [23] Liu D, Zhou L L, Cui S N, Gao Y K, Li S X, Zhao Z H, Yi Z Y, Zou H Y, Fan Y J, Wang J, Wang Z L 2022 *Nat. Commun.* **13** 6019
- [24] Wang H B, Huang S Y, Kuang H Z, Zhang C, Liu Y L, Zhang K H, Cai X Y, Wang X Z, Luo J K, Wang Z L 2023 *Adv. Energy Mater.* **13** 2300529
- [25] Wang S J, Luo Z, Liang J J, Hu J, Jiang N S, He J L, Li Q 2022 *ACS Nano* **16** 13612
- [26] Khandelwal G, Maria Joseph Raj N P, Kim S 2021 *Adv. Energy Mater.* **11** 2101170
- [27] Wang Z L, Wang A C 2019 *Mater. Today* **30** 34
- [28] Kim M P, Um D S, Shin Y E, Ko H 2021 *Nanoscale Res. Lett.* **16** 35
- [29] Liu Z Q, Huang Y Z, Shi Y X, Tao X L, Yang P, Dong X Y, Hu J, Huang Z X, Chen X Y, Qu J P 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2302164
- [30] Wang Z, Cheng L, Zheng Y B, Qin Y, Wang Z L 2014 *Nano Energy* **10** 37
- [31] Wu H Y, He W C, Shan C C, Wang Z, Fu S K, Tang Q, Guo H Y, Du Y, Liu W L, Hu C G 2022 *Adv. Mater.* **34** 2109918
- [32] Li X, Tung C H, Pey K L 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 072903
- [33] Baird M E 1975 *Phys. Bull.* **26** 54
- [34] Wang C Y, Guo H Y, Wang P, Li J W, Sun Y H, Zhang D 2023 *Adv. Mater.* **35** 2209895
- [35] Fradera X, Austen M A, Bader R F W 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 304
- [36] Tanaka M, Sackmann E 2005 *Nature* **437** 656
- [37] Feng H F, Li H Y, Xu J, Yin Y M, Cao J W, Yu R X, Wang B X, Li R W, Zhu G 2022 *Nano Energy* **98** 107279
- [38] Muthu M, Pandey R, Wang X, Chandrasekhar A, Palani I A, Singh V 2020 *Nano Energy* **78** 105205
- [39] Sun X, Liu Y J, Luo N, Liu Y, Feng Y G, Chen S G, Wang D A 2022 *Nano Energy* **102** 107691
- [40] Li Y, Xiao S, Zhang X X, Jia P, Tian S S, Pan C, Zeng F P, Chen D C, Chen Y Y, Tang J, Xiong J Q 2022 *Nano Energy* **98** 107347
- [41] Liu Z Q, Huang Y Z, Shi Y X, Tao X L, He H Z, Chen F D, Huang Z X, Wang Z L, Chen X Y, Qu J P 2022 *Nat. Commun.* **13** 4083
- [42] Aazem I, Walden R, Babu A, Pillai S C 2022 *Results in Engineering* **16** 100756
- [43] Mule A R, Dudem B, Yu J S 2018 *Energy* **165** 677
- [44] Shrestha K, Sharma S, Pradhan G B, Bhatta T, Maharjan P, Rana S S, Lee S, Seonu S, Shin Y, Park J Y 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2113005
- [45] Li Y, Xiao S, Luo Y, Tian S S, Tang J, Zhang X X, Xiong J Q 2022 *Nano Energy* **104** 107884
- [46] Sun Y, Zheng Y D, Wang R, Lei T D, Liu J, Fan J, Shou W, Liu Y 2022 *Nano Energy* **100** 107506
- [47] Xiong J Q, Luo H S, Gao D C, Zhou X R, Cui P, Thangavel G, Parida K, Lee P S 2019 *Nano Energy* **61** 584
- [48] Li S Y, Nie J H, Shi Y X, Tao X L, Wang F, Tian J W, Lin S Q, Chen X Y, Wang Z L 2020 *Adv. Mater.* **32** 2001307
- [49] Lin S Q, Zheng M L, Luo J J, Wang Z L 2020 *ACS Nano* **14** 10733
- [50] Luo N, Feng Y G, Li X J, Sun W X, Wang D A, Ye Q, Sun X J, Zhou F, Liu W M 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 15344
- [51] Liu Y H, Fu Q, Mo J L, Lu Y X, Cai C C, Luo B, Nie S X 2021 *Nano Energy* **89** 106369
- [52] Ryu H, Lee J, Kim T, Khan U, Lee J H, Kwak S S, Yoon H, Kim S 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1700289
- [53] Sundriyal P, Pandey M, Bhattacharya S 2020 *Int. J. Adhes. Adhes.* **101** 102626
- [54] Zhang Q, Jiang C M, Li X J, Dai S F, Ying Y B, Ping J F 2021 *ACS Nano* **15** 12314
- [55] Kim W, Okada T, Park H W, Kim J, Kim S, Kim S W, Samukawa S, Choi D 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 25066
- [56] Li L Z, Wang X L, Hu Y Q, Li Z H, Wang C F, Zhao Z R 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2109949
- [57] Yu S Y, Tai Y Y, Milam-Guerrero J, Nam J, Myung N V 2022 *Nano Energy* **97** 107174
- [58] Li L Z, Wang X L, Hu Y Q, Li Z H, Zhao Z R, Zheng G 2023 *Nano Energy* **115** 108724
- [59] Xi B B, Wang L L, Yang B, Xia Y F, Chen D L, Wang X 2023 *Nano Energy* **110** 108385

- [60] Min G, Pullanchiyodan A, Dahiya A S, Hosseini E S, Xu Y, Mulvihill D M, Dahiya R 2021 *Nano Energy* **90** 106600
- [61] Shi L, Jin H, Dong S R, Huang S Y, Kuang H Z, Xu H S, Chen J, K Xuan W P, Zhang S M, Li S J, Wang X Z, Luo J K 2021 *Nano Energy* **80** 105599
- [62] Tang Y, Xu B G, Gao Y Y, Li Z H, Tan D, Li M Q, Liu Y F, Huang J X 2022 *Nano Energy* **103** 107833
- [63] Sun Q Z, Ren G Z, He S H, Tang B, Li Y J, Wei Y W, Shi X W, Tan S X, Yan R, Wang K L, Yu L Y Z, Wang J J, Gao K, Zhu C C, Song Y X, Gong Z Y, Lu G, Huang W, Yu H D 2023 *Adv. Mater.* **36** 2307918
- [64] Salauddin Md, Rana S M S, Sharifuzzaman Md, Song H S, Reza Md S, Jeong S H, Park J Y 2023 *Adv. Energy Mater.* **13** 2203812
- [65] Cao V A, Kim M, Lee S, Van P C, Jeong J R, Park P, Nah J 2023 *Nano Energy* **107** 108128
- [66] Bhatta T, Maharjan P, Cho H, Park C, Yoon S H, Sharma S, Salauddin M, Rahman M T, Rana S S, Park J Y 2021 *Nano Energy* **81** 105670
- [67] Suo X, Li B, Ji H F, Mei S L, Miao S, Gu M W, Yang Y Z, Jiang D S, Cui S J, Chen L G, Chen G Y, Wen Z, Huang H B 2023 *Nano Energy* **114** 108651
- [68] Zhong J X, Hou X J, He J, Xue F, Yang Y, Chen L, Yu J B, Mu J L, Geng W P, Chou X J 2022 *Nano Energy* **98** 107289
- [69] Rahman M T, Rana S S, Zahed M A, Lee S, Yoon E S, Park J Y 2022 *Nano Energy* **94** 106921
- [70] Chen Z, Cao Y, Yang W, An L, Fan H, Guo Y 2022 *J. Mater. Chem. A* **10** 799
- [71] Li W J, Lu L Q, Yan F, Palasantzas G, Loos K, Pei Y T 2023 *Nano Energy* **114** 108629
- [72] Jiang F, Zhou X R, Lü J, Chen J, Chen J T, Kongcharoen H, Zhang Y H, Lee P S 2022 *Adv. Mater.* **34** 2200042
- [73] Ghosh S K, Kim J, Kim M P, Na S, Cho J, Kim J J, Ko H 2022 *ACS Nano* **16** 11415
- [74] Zhou W Y, Li T, Yuan M X, Li B, Zhong S L, Li Z, Liu X R, Zhou J J, Wang Y, Cai H W, Dang Z M 2021 *ESM* **42** 1
- [75] Yao L M, Pan Z B, Liu S H, Zhai J W, Chen H H D 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 26343
- [76] Luo S B, Yu J Y, Yu S H, Sun R, Cao L Q, Liao W H, Wong C P 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803204
- [77] Jiang J Y, Shen Z H, Cai X K, Qian J F, Dan Z K, Lin Y H, Liu B L, Nan C W, Chen L Q, Shen Y 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803411
- [78] Xie X K, Chen X P, Zhao C, Liu Y N, Sun X H, Zhao C Z, Wen Z 2021 *Nano Energy* **79** 105439
- [79] Pérez A T, Castellanos A 1989 *Phys. Rev. A* **40** 5844
- [80] Shi K, Chai B, Zou H, Min D, Li S, Jiang P, Huang X 2022 *Research* **2022** 2022/9862980
- [81] Cui N Y, Gu L, Lei Y M, Liu J M, Qin Y, Ma X H, Hao Y, Wang Z L 2016 *ACS Nano* **10** 6131
- [82] Feng Y G, Zheng Y B, Zhang G, Wang D A, Zhou F, Liu W M 2017 *Nano Energy* **38** 467
- [83] Li Z L, Zhu M M, Qiu Q, Yu J Y, Ding B 2018 *Nano Energy* **53** 726
- [84] Park H W, Huynh N D, Kim W, Lee C, Nam Y, Lee S, Chung K B, Choi D 2018 *Nano Energy* **50** 9
- [85] Salauddin M, Rana S S, Sharifuzzaman M, Lee S H, Zahed M A, Do Shin Y, Seonu S, Song H S, Bhatta T, Park J Y 2022 *Nano Energy* **100** 107462
- [86] Jiang H X, Lei H, Wen Z, Shi J H, Bao D Q, Chen C, Jiang J X, Guan Q B, Sun X H, Lee S T 2020 *Nano Energy* **75** 105011
- [87] Lü S S, Zhang X, Huang T, Yu H, Zhang Q H, Zhu M F 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 2566
- [88] Xie X, Fang Y, Lu C, Tao Y, Yin L, Zhang Y, Wang Z, Wang S, Zhao J, Tu X, Sun X, Lim E G, Zhao C, Liu Y, Wen Z 2023 *Chem. Eng. J.* **452** 139469
- [89] Feng M J, Feng Y, Zhang T D, Li J L, Chen Q G, Chi Q G, Lei Q Q 2021 *Adv. Sci.* **8** 2102221
- [90] Kim M P, Lee G, Noh B, Kim J, Kwak M S, Lee K J, Ko H 2024 *Nano Energy* **119** 109087
- [91] Park Y, Shin Y E, Park J, Lee Y, Kim M P, Kim Y R, Na S, Ghosh S K, Ko H 2020 *ACS Nano* **14** 7101
- [92] Liu F H, Li Q, Cui J, Li Z Y, Yang G, Liu Y, Dong L J, Xiong C X, Wang H, Wang Q 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1606292
- [93] Jiang Y D, Zhang X, Shen Z H, Li X H, Yan J J, Li B W, Nan C W 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1906112
- [94] Wang Y F, Wang L X, Yuan Q B, Niu Y J, Chen J, Wang Q, Wang H 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 10849

SPECIAL TOPIC—Heat conduction and its related interdisciplinary areas

Dielectric materials for high-performance triboelectric nanogenerators^{*}

Deng Hao-Cheng^{1) #} Li Yi^{1) #} Tian Shuang-Shuang²⁾
Zhang Xiao-Xing²⁾ Xiao Song^{1) †}

1) (*State Key Laboratory of Power Grid Environmental Protection, School of Electrical Engineering and Automation, Wuhan University, Wuhan 430072, China*)

2) (*Hubei Engineering Research Center for Safety Monitoring of New Energy and Power Grid Equipment, School of Electrical and Electronic Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China*)

(Received 21 January 2024; revised manuscript received 5 March 2024)

Abstract

Triboelectric nanogenerator (TENG), as a micro-nano power source or self-powered sensor, has shown great prospects in various industries in recent years. The TENG output performance is closely related to the contact electrification characteristics of the triboelectric dielectric material. Herein, we first introduce the relevant fundamental theory and models of TENG and tribo-dielectrics. Then, we introduce the material selection, modification method (including surface modification and bulk modification) and structural design strategy of TENG dielectric material. Surface and bulk modification mainly involve surface roughness control, surface functional group regulation, and optimization of dielectric parameters. In terms of dielectric structural design, the principle of charge transport, trapping, and blocking layers as well as typical techniques to improve the dielectric properties of TENGs through multi-layer structures are highlighted. Finally, challenges and directions for future research are discussed, which is conducive to the fabricating of high-performance TENG dielectric materials.

Keywords: triboelectric nanogenerator, dielectric material, micro-nano composite materials, charge control

PACS: 07.10.Cm, 52.25.Mq, 62.23.Pq, 72.20.Jv

DOI: [10.7498/aps.73.20240150](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240150)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52207169).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: xiaosong@whu.edu.cn



面向高性能摩擦纳米发电机的电介质材料

邓浩程 李祎 田双双 张晓星 肖淞

Dielectric materials for high-performance triboelectric nanogenerators

Deng Hao-Cheng Li Yi Tian Shuang-Shuang Zhang Xiao-Xing Xiao Song

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 070702 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240150

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240150>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于摩擦纳米发电机的可穿戴能源器件

Triboelectric nanogenerator based wearable energy harvesting devices

物理学报. 2020, 69(17): 170202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200867>

收集振动能的摩擦纳米发电机设计与输出性能

Design and output performance of vibration energy harvesting triboelectric nanogenerator

物理学报. 2019, 68(19): 190201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190806>

钛酸钡介电调控提升纸基摩擦纳米发电机输出性能

Barium titanate dielectric regulation improved output performance of paper-based triboelectric nanogenerator

物理学报. 2022, 71(7): 077701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212022>

基于变化静电场的非接触式摩擦纳米发电机设计与研究

Design and research of non-contact triboelectric nanogenerator based on changing electrostatic field

物理学报. 2020, 69(23): 230201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201052>

通过机器学习实现基于摩擦纳米发电机的自驱动智能传感及其应用

Self-powered sensing based on triboelectric nanogenerator through machine learning and its application

物理学报. 2022, 71(7): 078702 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211632>

高储能密度铁电聚合物纳米复合材料研究进展

Research progress of ferroelectric polymer nanocomposites with high energy storage density

物理学报. 2020, 69(21): 217706 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201209>